

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2002-131864(P2002-131864  
A)

(43)【公開日】

平成14年5月9日(2002. 5. 9)

(43)【公開日】

平成14年5月9日(2002. 5. 9)

(54)【発明の名称】

銀塩光熱写真ドライイメージング材料、画像記  
録方法、画像形成方法

(51)【国際特許分類第7版】

G03C 1/498 501

502

503

504

G03B 27/32

G03C 5/08 351

【FI】

G03C 1/498 501

502

503

504

G03B 27/32 H

G03C 5/08 351

【請求項の数】

9

【出願形態】

OL

【全頁数】

77

【テーマコード(参考)】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2002 - 1 31 864 (P2002  
- 1 31 864A )

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 14 year May 9 day (2002.5 . 9)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 14 year May 9 day (2002.5 . 9)

(54) [Title of Invention]

**SILVER SALT OPTICAL THERMAL PHOTOGRAPH  
DRY IMAGING MATERIAL、 IMAGE RECORDING  
METHOD. IMAGE FORMATION METHOD**

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

G03C 1/4 98 501

502

503

504

G03B 27/32

G03C 5/08 351

[FI]

G03C 1/4 98 501

502

503

504

G03B 27/32 H

G03C 5/08 351

[Number of Claims]

9

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

77

[Theme Code (For Reference)]

2H1062H123

【Fターム(参考)】

2H106 AB04 BH00 2H123 AB00 AB03 AB05  
AB23 AB28 BA00 BA03 BB00 BB02 BB24  
BB28 BB31 BC00 BC14 CA00 CA22 CB00  
CB03 EA07 FA00

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願2000-325420(P2000-325420)

(22)【出願日】

平成12年10月25日(2000. 10. 25)

(71)【出願人】

【識別番号】

000001270

【氏名又は名称】

コニカ株式会社

【住所又は居所】

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)【発明者】

【氏名】

前田 景子

【住所又は居所】

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(57)【要約】

【課題】

高感度、低カブリであり、且つ、熱現像後における銀画像の安定性に優れた銀塩光熱写真ドライイメージング材料、それを用いる画像記録方法及び画像形成方法を提供する。

【解決手段】

少なくとも1層が省銀化剤を含有し、感光性ハロゲン化銀粒子が有機増感剤を用いて増感を施され、且つ、前記材料を  $280 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  の露光量で露光し、 $123^\circ\text{C}$ 、16.5 秒熱現像した時に、粒径が10nm 以上 50nm 以下の範囲にある感光性ハロゲン化銀粒子の 25 個数%以下が、現像銀に接触していないことを特徴とする銀塩光熱写真ドラ

2 H1062H123

[F Term (For Reference)]

2 H106 AB04 BH00 2H123 AB00 AB03 AB05 AB23 AB28  
BA 00 BA 03 BB00 BB02 BB24 BB28 BB31 BC 00 BC 14  
CA00 CA22 CB00 CB03 EA07 FA00

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application 2000 - 325420 (P2000 - 325420 )

(22) [Application Date]

2000 October 25 days (2000.10 . 25)

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000001270

[Name]

KONICA CORPORATION (DB 69-055-2815 )

[Address]

Tokyo Prefecture Shinjuku-ku Nishishinjuku 1-26-2

(72) [Inventor]

[Name]

Maeda Keiko

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Hino City Sakura-cho 1 Konica  
Corporation (DB 69-055-2815 )

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

With high sensitivity、 low fog , at same time, image recording method and image formation method of using silver salt optical thermal photograph dry imaging material、 that it is superior in the stability of silver image in after thermal developing are offered.

[Means to Solve the Problems]

At least when 1 layer contains economical silver conversion agent, photosensitive silver halide particle you administer sensitization making use of organic sensitizer, at the same time, you expose aforementioned material with exposure dose of  $280 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ,  $123^\circ\text{C}$ , 16.5 second thermal developing doing, 25 number % or less of photosensitive silver halide particle where the particle diameter is a range of 10 nm or

イメージング材料。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、有機銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子及び溶媒を含む感光性乳剤、還元剤及びバインダを含有する感光層と非感光層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該感光層または非感光層の少なくとも 1 層が省銀化剤を含有し、該感光性ハロゲン化銀粒子がカルコゲン原子を含有する有機増感剤を用いてカルコゲン増感を施され、且つ、該銀塩光熱写真ドライイメージング材料を  $280 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  の露光量で露光し、 $123^\circ\text{C}$ 、16.5 秒熱現像した時に、粒径が 10nm 以上 50nm 以下の範囲にある該感光性ハロゲン化銀粒子の 25 個数%以下が、現像銀に接触していないことを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 2】

感光層を 2 層以上有することを特徴とする請求項 1 に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 3】

紫外光または可視光の露光により、銀を酸化し得る反応活性種を発生する化合物及び、還元剤を不活性化し有機銀塩の銀イオンを銀に還元できないようにする反応活性種を発生する化合物からなる群から選択される化合物をすくなくとも 2 種含有することを特徴とする請求項 1 に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 4】

有機増感剤が、ハロゲン化銀粒子へ吸着可能な基と不安定カルコゲン原子部位を有する化合物であることを特徴とする請求項 1~3 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 5】

有機増感剤のカルコゲン原子が炭素原子またはリン原子と二重結合で結合している構造を有する化合物であることを特徴とする請求項 1~4

greater 50 nm or less, silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which does not contact development silver and densely makes feature

[Claim(s)]

[Claim 1]

On support, said photosensitive layer or nonphotosensitive layer 1 layer contains economical silver conversion agent at least in silver salt optical thermal photograph dry imaging material which possesses photosensitive layer and nonphotosensitive layer which contain photosensitive emulsion, reductant and binder which include organic silver salt particle, photosensitive silver halide particle and solvent, you to administer the chalcogen sensitization making use of organic sensitizer where said photosensitive silver halide particle contains chalcogen atom, at same time, said silver salt optical thermal photograph dry imaging material is exposed with exposure dose of  $280 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ , when  $123^\circ\text{C}$ , 16.5 second thermal developing doing, silver salt optical thermal photograph dry imaging material. where 25 number % or less of said photosensitive silver halide particle where particle diameter is a range of 10 nm or greater 50 nm or less, donot contact development silver and densely make feature

[Claim 2]

silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which is stated in Claim 1 which 2 layers or more possesses photosensitive layer and densely makes feature

[Claim 3]

With exposure of ultraviolet light or visible light, oxidation silver the compound which generates reactivity kind which it can do and, reductant inactivation is done and compound which is selected from the group which consists of compound which generates reactivity kind which it tries not to be able to reduce silver ion of organic silver salt in silver is contained also 2 kinds little silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which is stated in Claim 1 which densely is made feature

[Claim 4]

organic sensitizer, adhereable is compound which possesses basis and unstable chalcogen atom site to silver halide particle and silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which is stated in any one claim of Claim 1~3 which densely is made feature

[Claim 5]

It is a compound which possesses structure which chalcogen atom of organic sensitizer has connected with carbon atom or phosphorus atom and double bond and silver salt optical

のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 6】

有機銀塩粒子が少なくとも 2 種類の有機酸の銀塩の混合物であることを特徴とする請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 7】

請求項 1~6 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に画像を記録する際、走査レーザ光が 2 重ビームであるレーザ光走査露光機を用いて露光を行うことを特徴とする画像記録方法。

【請求項 8】

請求項 1~6 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に画像を記録する際、走査レーザ光が縦マルチであるレーザ光走査露光機を用いて露光を行うことを特徴とする画像記録方法。

【請求項 9】

請求項 1~6 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に請求項 7 または 8 に記載の画像記録方法を用いて画像記録を行い、熱現像処理した後、JIS Z 8729 で規定される色相角  $h_{ab}$  が下記式(1)を満たすことを特徴とする画像形成方法。

式(1)

$$180^\circ < h_{ab}$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は銀塩光熱写真ドライイメージング材料、それを用いる画像記録方法、画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、医療や印刷製版の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が、作業性の上で問題となっており、近年では、環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。

thermal photograph dry imaging material, which is stated in any one claim of Claim 1~4 which densely is made feature

[Claim 6]

organic silver salt particle is mixture of silver salt of organic acid of at least 2 kinds and the silver salt optical thermal photograph dry imaging material, which is stated in any one claim of Claim 1~5 which densely is made feature

[Claim 7]

When recording image to silver salt optical thermal photograph dry imaging material which is stated in any one claim of Claim 1~6, image recording method of exposing making use of laser light scanning lamp where scan laser light is double beam and densely making feature.

[Claim 8]

When recording image to silver salt optical thermal photograph dry imaging material which is stated in any one claim of Claim 1~6, image recording method of exposing making use of laser light scanning lamp where scan laser light is vertical multi and densely making feature.

[Claim 9]

image recording is done making use of image recording method in silver salt optical thermal photograph dry imaging material which is stated in any one claim of Claim 1~6 of stating in Claim 7 or 8, image formation method thermal developing process after doing, hue  $h_{ab}$  which is stipulated with JIS Z 8729 filling up below-mentioned Formula (1) and densely making feature.

Formula (1)

$$180 \text{ deg} < h_{ab}$$

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

As for this invention image recording method of using silver salt optical thermal photograph dry imaging material, that. It regards image formation method.

[0002]

[Prior Art]

Until recently, with field of medicine and photoengraving, waste solution which accompanies wet treatment of imaging material, has become problem on the workability, recently, reduced amount of process waste liquid is strongly desired even from viewpoint of environmental protection, space-saving.

[0003]

そこで、レーザ・イメージャやレーザ・イメージセッタにより効率的な露光が可能で、高解像度で鮮明な黒色画像形成することができる写真技術用途の光熱写真材料に関する技術が必要とされている。

[0004]

かかる技術として、例えば、米国特許第 3,152,904 号、同第 3,487,075 号、(D.モーガン (Morgan)による「ドライシルバー写真材料(Dry Silver Photographic Material)」又は D.H.クロスタベル(Klosterboer)による「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials) Neblette 第 8 版、スタージ(Sturge)、V.ウォールワース(Walworth)、A.シェップ(Shepp)編集、第 279 頁、1989 年)に記載されているように、支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子、及び還元剤を含有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料(熱現像感光材料)が知られている。

この銀塩光熱写真ドライイメージング材料では溶液系処理薬品を一切使用しないため、より簡便で環境を損なわないシステムをユーザーに提供することができる。

[0005]

これらの銀塩光熱写真ドライイメージング材料は感光層中に設置された感光性ハロゲン化銀粒子を光センサーとし、有機銀塩を銀イオンの供給源とし、内蔵された還元剤によって通常 80~140°C で熱現像することで画像を形成させ、定着を行わないことが特徴である。

そのため、ハロゲン化銀へのスムーズな銀イオン供給と光散乱による透明感の低下防止を両立させるべく、感光層内で適切に配置しやすく光散乱に悪影響の少ない有機銀粒子形状の改良に多くの努力が払われてきた。

[0006]

しかしながら、上記の目的に対し、分散機等を用いて高いエネルギーで分散およびまたは粉碎するなどして単純に微粒化しようという試みに対しては、ハロゲン化銀粒子や有機銀塩粒子の損傷によってカブリが上昇し、感度が低下するほか、画質が劣化するなどという問題が発生するため、銀量を増加させることなく高い光感

[0003]

Then, effective exposure being possible with laser \* imager and laser \* image setter, technology regarding photothermographic material of photograph technology application which vivid black image formation it is possible with high contrast is needed.

[0004]

As this technology, as for example U.S. Patent 3,152,904 number and same No. 3,487,075 number, (With D. Morgan (Morgan) "dry silver photographic material (Dry Silver Photographic Material)") or with D.H. cloth \* veil (Klosterboer) stated in "silver system which is treated at heat (Thermally processed Silver Systems)" (imaging \* processes \* and \* materials (Imaging Processes and Materials) Neblette 8th edition, Sturge (Sturge), V. Walworth (Walworth), A. Shepp (Shepp) compilation and second 79 page, 1989), silver salt optical thermal photograph dry imaging material (photothermographic material) which contains organic silver salt, photosensitive silver halide particle, and reductant on support is known.

Because with this silver salt optical thermal photograph dry imaging material solution system treatment chemical is not used altogether, being simpler, it can offer system which does not impair environment to user.

[0005]

These silver salt optical thermal photograph dry imaging material designate photosensitive silver halide particle which is installed in photosensitive layer as photosensor, designate organic silver salt as source of silver ion, with reductant which is built in usually 80 - 140 \* with forming image by fact that thermal developing it does, do not become fixed, it is a feature densely.

Because of that, in order that decrease prevention of transparent sense both achievements is done with smooth silver ion supply and light scattering to silver halide, appropriately to be easy to arrange many effort were paid to improvement of the organic silver particle form where adverse effect is little in light scattering inside photosensitive layer.

[0006]

But, dispersed and/or it pulverizes with high energy vis-a-vis above-mentioned objective, making use of dispersing machine etc such as doing, fog rises with damage of silver halide particle and organic silver salt particle vis-a-vis attempt that, microparticulated it will be done in simple, because the problem where you say that besides sensitivity decreases, image quality deteriorates such as occurs, High

度、画像濃度が得られ、かつカブリも低下させる技術が求められていた。

【0007】

一方、銀塩光熱写真ドライイメージング材料においては、有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子、及び還元剤を含有するため、熱現像前の保存期間及び熱現像時にかぶりが生じ易いばかりでなく、熱現像処理後の保存期間にもかぶり、または光分解銀(プリントアウト銀)が生じやすい問題がある。

特に、該感光材料では、露光後、通常、80~250℃で熱現像するだけで定着を行わないため、未露光部に残ったハロゲン化銀、有機銀塩及び還元剤が併存する条件下での長期間保存において、熱や光により銀画像が変色することが問題であった。

【0008】

すなわち、感光材料中に還元剤が存在するために有機銀塩との反応によって熱カブリが生成しやすくなっていることと、現像後において、画像記録のための光とは異なる波長領域の光が照射されたときにも還元剤が銀イオンを還元するという本来の機能の他にホールトラップとして機能する等の為に、ハロゲン化銀粒子及び有機銀塩を含有する系においてプリントアウト銀がどうしても大きくなってしまいうのがその原因の一部として考えられる。

【0009】

また、上記の原因の他には、当該感光材料の製造工程においてかぶりの発生の原因となるかぶり核が形成されてしまうこと等が考えられる。

【0010】

これらの問題を解決するための技術が特開平6-208192号、同8-267934号、米国特許第5,714,311号及びこれらの特許文献に引用されている文献等において開示されているが、これらの開示技術はある程度の効果を有するものの、市場において要求されるレベルを満たすための技術としてはまだ充分なものではない。

【0011】

また一方で、銀塩光熱写真ドライイメージング材料のいわば永遠のテーマとして一層の高画質化が要望されている。

photosensitivity、image density was acquired silver amount without increasing, technology where at same time also fog decreases was sought.

[0007]

On one hand, because organic silver salt、photosensitive silver halide particle、and reductant are contained regarding silver salt optical thermal photograph dry imaging material, at time of storage time and the thermal developing before thermal developing fogging not only to be easy to occur, thereis a problem which fogging、or photodecomposition silver (print out silver) is easy to occur even in the storage time after thermal developing process.

Especially, with said photosensitive material, after exposing, because usually, 80 - 250\* with thermal developing it just does it does not become fixed, under the condition where silver halide、organic silver salt and reductant which remain in unexposed part coexist silver image changes color was problem densely in long term storage, with the heat or light .

[0008]

When light for image recording light of wavelength domain which differs was irradiated in after thing and development which it becomes easy because reductant exists in namely, photosensitive material thermal fogging to form with reaction with organic silver salt, even, to other than original function that the reductant reduces silver ion, because of or other it functions as the hole trap, print out silver becomes large by any means in system which contains the silver halide particle and organic silver salt, it is thought as portion of cause.

[0009]

In addition, you can think that etc fogging nucleus which becomes cause of occurrence of fogging in production step of this said photosensitive material is formed together than above-mentioned cause.

[0010]

It is disclosed technology in order to solve these problem in Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-208192 number, same 8 - 267934, U.S. Patent 5,714, 31 1 number and literature etc which the quotation is done in these patent literature, but as for these disclosed technology although it possesses effect of certain extent, As technology in order to fill up level which is required in the market still they are not satisfactory ones.

[0011]

In addition on one hand, more high image quality is demanded in a manner of speaking as eternal theme of silver salt optical thermal photograph dry imaging material.

特に、医療用画像の分野では一層正確な診断を可能にする高画質化が要望されている。

[0012]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高感度、低カブリであり、且つ、熱現像後における銀画像の安定性に優れた銀塩光熱写真ドライイメージング材料、それを用いる画像記録方法及び画像形成方法を提供することである。

[0013]

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は下記の項目によって達成された。

[0014]

1.支持体上に、有機銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子及び溶媒を含む感光性乳剤、還元剤及びバインダを含有する感光層と非感光層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該感光層または非感光層の少なくとも1層が省銀化剤を含有し、該感光性ハロゲン化銀粒子がカルコゲン原子を含有する有機増感剤を用いてカルコゲン増感を施され、且つ、該銀塩光熱写真ドライイメージング材料を  $280 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  の露光量で露光し、 $123^\circ\text{C}$ 、16.5 秒熱現像した時に、粒径が 10nm 以上 50nm 以下の範囲にある該感光性ハロゲン化銀粒子の 25 個数%以下が、現像銀に接触していないことを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

[0015]

2.感光層を2層以上有することを特徴とする前記1に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

[0016]

3.紫外光または可視光の露光により、銀を酸化し得る反応活性種を発生する化合物及び、還元剤を不活性化し有機銀塩の銀イオンを銀に還元できないようにする反応活性種を発生する化合物からなる群から選択される化合物を少なくとも2種含有することを特徴とする前記1に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

Especially, with field of medical image more high image quality which makes the correct diagnosis possible is demanded.

[0012]

[Problems to be Solved by the Invention]

As for objective of this invention, with high sensitivity, low fog, at sametime, it is to offer image recording method and image formation method of using silver salt optical thermal photograph dry imaging material, that it is superior in stability of silver image in after thermal developing.

[0013]

[Means to Solve the Problems]

Above-mentioned objective of this invention was achieved with the below-mentioned item.

[0014]

On 1. support, said photosensitive layer or nonphotosensitive layer 1 layer contains economical silver conversion agent at least in silver salt optical thermal photograph dry imaging material which possesses photosensitive layer and nonphotosensitive layer which contain photosensitive emulsion, reductant and binder which include organic silver salt particle, photosensitive silver halide particle and solvent, you to administer the chalcogen sensitization making use of organic sensitizer where said photosensitive silver halide particle contains chalcogen atom, at same time, said silver salt optical thermal photograph dry imaging material is exposed with exposure dose of  $280 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ , when  $123^\circ\text{C}$ , 16.5 second thermal developing doing, silver salt optical thermal photograph dry imaging material. where 25 number % or less of said photosensitive silver halide particle where particle diameter is a range of 10 nm or greater 50 nm or less, do not contact development silver and densely make feature

[0015]

silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which is stated on description above 1 which 2 layers or more possesses 2. photosensitive layer and densely makes feature

[0016]

With 3. ultraviolet light or exposure of visible light, oxidation silver the compound which generates reactivity kind which it can do and, reductant inactivation is done and compound which is selected from the group which consists of compound which generates reactivity kind which it tries not to be able to reduce silver ion of organic silver salt in silver is contained also 2 kinds little silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which is stated on description above 1

【0017】

4.有機増感剤が、ハロゲン化銀粒子へ吸着可能な基と不安定カルコゲン原子部位を有する化合物であることを特徴とする前記 1~3 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0018】

5.有機増感剤のカルコゲン原子が炭素原子またはリン原子と二重結合で結合している構造を有する化合物であることを特徴とする前記 1~4 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0019】

6.有機銀塩粒子が少なくとも 2 種類の有機酸の銀塩の混合物であることを特徴とする前記 1~5 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0020】

7.前記 1~6 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に画像を記録する際、走査レーザ光が 2 重ビームであるレーザ光走査露光機を用いて露光を行うことを特徴とする画像記録方法。

【0021】

8.前記 1~6 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に画像を記録する際、走査レーザ光が縦マルチであるレーザ光走査露光機を用いて露光を行うことを特徴とする画像記録方法。

【0022】

9.前記 1~6 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に前記 7 または 8 に記載の画像記録方法を用いて画像記録を行い、熱現像処理した後、JIS Z 8729 で規定される色相角  $h_{ab}$  が前記式(1)を満たすことを特徴とする画像形成方法。

【0023】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、感光層または非感光層の少なくとも 1 層が省銀化剤を含有し、前記感光性ハロゲン化銀粒子がカルコゲン原子を含有する有機増感剤を用

which densely is made feature

【0017】

4.organic sensitizer, adhereable are compound which possesses basis and unstable chalcogen atom site to silver halide particle and description above silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which states 1 which densely is made feature - 3 in any one claim

【0018】

It is a compound which possesses structure which chalcogen atom of 5.organic sensitizer has connected with carbon atom or phosphorus atom and double bond and the description above silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which states 1 which densely is made feature - 4 in any one claim

【0019】

6.organic silver salt particle are mixture of silver salt of organic acid of at least 2 kinds and the description above silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which states 1 which densely is made feature - 5 in any one claim

【0020】

7. Description above 1 - When recording image to silver salt optical thermal photograph dry imaging material which is stated in any one claim of 6, image recording method of exposing making use of laser light scanning lamp where scan laser light is the double beam and densely making feature.

【0021】

8. Description above 1 - When recording image to silver salt optical thermal photograph dry imaging material which is stated in any one claim of 6, image recording method of exposing making use of laser light scanning lamp where scan laser light is the vertical multi and densely making feature.

【0022】

9. Description above 1 - image recording is done making use of image recording method in silver salt optical thermal photograph dry imaging material which is stated in any one claim of 6 of stating in aforementioned 7 or 8, image formation method the thermal developing process after doing, hue  $h_{ab}$  which is stipulated with JIS Z 8729 filling up aforementioned Formula (1) and densely making feature.

【0023】

Below, this invention is explained in detail.

As for silver salt optical thermal photograph dry imaging material of this invention, photosensitive layer or the nonphotosensitive layer 1 layer contains economical silver conversion agent at least, when you had administered



いてカルコゲン増感を施されており、且つ、前記銀塩光熱写真ドライイメージング材料を露光量  $280 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  で露光し、 $123^\circ\text{C}$ 、16.5 秒熱現像を行った時、粒径が  $10\text{nm}\sim 50\text{nm}$  の範囲にある前記感光性ハロゲン化銀粒子の 25 個数%以下が、現像銀に接触していないことが特徴であり、前記のような特徴を有する本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、高感度、低カブリ、且つ、露光後、現像前の画像の保存性が高いという良好な特性を示すことが判った。

## 【0024】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀粒子について説明する。

本発明に係る感光性ハロゲン化銀粒子は、ハロゲン化銀結晶の固有の性質として本来的に、または、人為的に物理化学的な方法により、可視光ないし赤外光を吸収し得て、かつ可視光ないし赤外光を吸収したときに当該ハロゲン化銀結晶内及び/または結晶表面において物理化学的变化が起こり得るように処理製造されたハロゲン化銀結晶粒子であり、且つ、カルコゲン原子を含む有機増感剤を用いてカルコゲン増感を施されていることが特徴である。

## 【0025】

本発明に係るハロゲン化銀粒子に施されるカルコゲン増感は、例えば、特願平 12-057004 号及び同 12-061942 号に開示されている化合物、添加方法等の記載を参考にして、硫黄などのカルコゲンを放出する化合物により行うことができる。

前記のカルコゲン増感と共に、金イオンなどの貴金属イオンを放出する貴金属化合物の利用により化学増感中心(化学増感核)を形成付与することも可能である。

また、本発明においては、下記一般式(S)で表される有機増感剤によりカルコゲン増感するのが好ましい。

## 【0026】

## 【化 1】

chalcogen sensitization making use of organic sensitizer where theaforementioned photosensitive silver halide particle contains chalcogen atom, at same time, you exposedaforementioned silver salt optical thermal photograph dry imaging material with exposure dose  $280\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ,  $123^\circ\text{C}$ , doing 16.5 second thermal developing, 25 number % or less of aforementioned photosensitive silver halide particle where particle diameter is a range of  $10\text{nm}\sim 50\text{nm}$ , do not contact development silver, densely with feature, theaforementioned way as for silver salt optical thermal photograph dry imaging material of this invention which possesses feature, shows satisfactory characteristic that storage property of image of high sensitivity、low fog、and after exposing and beforedeveloping is high, understood densely.

## 【0024】

You explain concerning photosensitive silver halide particle which relates to this invention.

As for photosensitive silver halide particle which relates to this invention, as property of peculiar of silver halide crystal originally in mark, or, being possible to absorb the visible light or infrared light to manual with physicochemical method, at same time whenabsorbing visible light or infrared light, in order for physicochemical change to bepossible to happen in and/or crystal surface inside this said silver halide crystal, with silver halide crystalline granule whichit is treated is produced, at same time, chalcogen sensitization has been administered making use of organic sensitizer which includes chalcogen atom, it is a feature densely.

## 【0025】

It does chalcogen sensitization which is administered to silver halide particle which relates to this invention, with compound which discharges sulfur or other chalcogen with for example Japan Patent Application Hei 12- 057004 number and same compound、addition method or other statement which is disclosed in 12 - 061942as reference, it is possible densely.

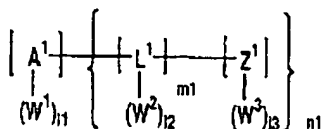
Also it is possible with aforementioned chalcogen sensitization, with theutilization of noble metal chemical compound which discharges gold ion or other noble metal ion to form to grant chemical sensitization center (chemical sensitization nucleus ).

It is desirable with organic sensitizer which is displayed with thebelow-mentioned General Formula (S) in addition, regarding to this invention, the chalcogen sensitization to do.

## 【0026】

## 【Chemical Formula 1】

一般式(S)



【0027】

式中、 $A^1$  はハロゲン化銀に吸着可能な基を含む原子群を表し、 $L^1$  は 2 価の連結基を表し、 $Z^1$  は不安定カルコゲン原子部位を含む原子群を表し、 $W^1$ 、 $W^2$  及び  $W^3$  はカルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、リン酸基、亜リン酸基及びホウ酸基を表す。

$m1$  は 0 または 1 を表し、 $n1$  は 1~3 の整数を表し、 $n1$ 、 $n2$  及び  $n3$  は各々 0~2 の整数を表す。

又、 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$  は同時に 0 であっても良い、すなわち、水溶性基を一つも有しなくても良い。

【0028】

一般式(S)において  $A^1$  で表されるハロゲン化銀に吸着可能な基を含む原子群としては、メルカプト基を有する原子群(例えば、メルカプトオキサジアゾール、メルカプトテトラゾール、メルカプトトリアゾール、メルカプトジアゾール、メルカプトチアゾール、メルカプトチアジアゾール、メルカプトオキサゾール、メルカプトイミダゾール、メルカプトベンズチアゾール、メルカプトベンズオキサゾール、メルカプトベンズイミダゾール、メルカプトテトラザインデン、メルカプトピリジル、メルカプトキノリル、2-メルカプトピリジル、メルカプトフェニル、メルカプトナフチル等の各基)、チオン基を有する原子群(例えば、チアゾリン-2-チオン、オキサゾリン-2-チオン、イミダゾリン-2-チオン、ベンズチアゾリン-2-チオン、ベンズイミダゾリン-2-チオン、チアゾリジン-2-チオン等)、イミノ銀を形成する原子群(例えば、トリアゾール、テトラゾール、ベンズトリアゾール、ヒドロキシアザインデン、ベンズイミダゾール、インダゾール等)、エテニル基を有する原子群(例えば、2-[N-(2-プロピニル)アミノ]ベンズチアゾール、N-(2-プロピニル)カルバゾール等)等が挙げられる。

【0029】

一般式(S)において  $Z^1$  で表される不安定カルコゲン原子部位を有する原子群とは、硝酸銀の存在下でカルコゲン銀を形成する化合物群をいう。

これらの不安定カルコゲン原子部位を有する原子群においてはカルコゲン原子が、炭素原子ま

[0027]

In Formula,  $A^1$  adhereable displays atom group which includes basis in silver halide,  $L^1$  displays connecting group of divalent, the  $Z^1$  displays atom group which includes unstable chalcogen atom site,  $W^1$ ,  $W^2$  and the  $W^3$  display carboxylic acid group, sulfonic acid group, sulfinic acid group, phosphoric acid group, phosphorous acid basis and boric acid basis.

$m1$  displays 0 or 1,  $n1$  displays integer of 1 - 3, the  $n1$ ,  $n2$  and  $n3$  each display integer 0 - 2.

also,  $n1$ ,  $n2$ ,  $n3$  is good simultaneously with as many as 0, namely, water-soluble group either one possession not doing, it is good.

[0028]

atom group which possesses mercapto group adhereable as atom group which includes basis in silver halide which is displayed with  $A^1$  in the General Formula (S), (for example mercapto oxadiazole, mercapto tetrazole, mercapto triazole, mercapto diazole, mercaptothiazole, mercapto thiadiazole, mercapto oxazole, mercapto imidazole, mercaptobenzthiazole, mercapto benzoxazole, mercaptobenzimidazole, mercapto tetrazaindene, mercapto pyridyl, mercapto quinolyl, 2- mercapto pyridyl, mercapto phenyl, mercapto naphthyl or other each basis), atom group which possesses thione group (for example thiazoline -2- thione, oxazoline -2- thione, imidazoline -2- thione, benz thiazoline -2- thione, benz imidazoline -2- thione, thiazolidine -2- thione etc), atom group which forms imino silver (for example triazole, tetrazole, benztriazole, hydroxy azaindene, benzimidazole, indazole etc), you can list atom group (for example 2- benzthiazole, N- (2 -propynyl ) carbazole etc) etc which possesses the ethenyl group.

[0029]

atom group which possesses unstable chalcogen atom site which is displayed with  $Z^1$  in General Formula (S) is group of compounds which forms chalcogen silver under existing of silver nitrate.

chalcogen atom, possessing structural unit which is tied with carbon atom or the phosphorus atom and double bond is

たはリン原子と2重結合で結ばれた構造単位を有すること好ましく、また、カルコゲン原子とは硫黄原子、セレン原子、テルル原子を意味する。

【0030】

不安定硫黄部位を含む原子群の具体例としては、チオ尿素基を有する原子群(例えば、N,N'-ジエチルチオ尿素、N-エチル-N'-(2-チアゾリル)チオ尿素、N,N'-ジメチルチオ尿素、N-フェニルチオ尿素等)、チオアミド基を有する原子群(例えば、チオベンズアミド、チオアセトアミド等)、ポリスルフィド、フォスフィンスルフィド基を有する原子群(例えば、ビス(ペンタフルオロフェニル)フェニルフォスフィンスルフィド、ジエチルフォスフィンスルフィド、ジメチルフェニルフォスフィンスルフィド等)、チオキソアゾリジノン基を有する原子群(例えば、エチルローダニン、5-ベンジリデン-3-エチルローダニン、1,3-ジフェニル-2-チオヒダントイン、3-エチル-4-オキソアキサゾリジン-2-チオン等)等の各原子群が挙げられる。

【0031】

不安定セレン部位を含む原子群の具体例としては、セレン尿素基を有する原子群(例えば、N,N'-ジメチルセレン尿素、セレン尿素、N-アセチル-N,N'-ジエチルセレン尿素、N-トリフルオロアセチル-N,N'-ジメチルセレン尿素、N-エチル-N'-(2-チアゾリル)セレン尿素、N,N'-ジフェニルセレン尿素等)、セレンアミド基を有する原子群(例えば、N-メチル-セレンベンズアミド、N-フェニル-セレンベンズアミド、N-エチル-セレンベンズアミド等)、フォスフィンセレニド基を有する原子群(例えば、トリフェニルフォスフィンセレニド、ジフェニル-(ペンタフルオロフェニル)フォスフィンセレニド、トリス(m-クロロフェニル)フォスフィンセレニド等)、セレンフォスフェート基を有する原子群(例えば、トリス(p-トリル)セレンフォスフェート等)、セレンエステル基を有する原子群(例えば、p-メキシセレンベンゾイックアシド=O-イソプロピルエステル、セレンベンゾイックアシド=Se-(3'-オキソブチル)エステル、p-メキシセレンベンゾイックアシド=Se-(3'-オキソシクロヘキシル)エステル等の各基)、セレニド基を有する原子群(例えば、ビス(2,6-ジメキシベンゾイル)セレニド、ビス(n-ブトキシカルボニル)セレニド、ビス(ベンジルオキシカルボニル)セレニド、ビス(N,N'-ジメチルカルバモイル)セレニド等の各基)、トリセレン基を有する原子群(例えば、2,4,6-トリス(p-メキシフェニル)トリセレン等)、セレンケトン基を有する原子群(例えば、4-メキシセレンアセトフェノン、4,4-メキシセレンベンゾフェノン等)等の原子群が挙げられる。

desirable regarding atom group which possesses these unstable chalcogen atom site, in addition, chalcogen atom means sulfur atom, selenium atom, tellurium atom.

【0030】

atom group which possesses thiourea group as embodiment of atom group which includes unstable sulfur site, (for example N,N'-diethyl thiourea, N-ethyl-N'-(2-thiazolyl) thiourea, N,N'-dimethyl thiourea, N-phenylthiourea etc), atom group which possesses thioamide group (for example thio benzamide, thio acetamide etc), the atom group which possesses polysulfide, phosphine sulfide group (for example screw (pentafluorophenyl) phenyl phosphine sulfides, diethyl phosphine sulfides, dimethylphenyl phosphine sulfides etc), you can list atom group (for example ethyl rhodanine, 5-benzilidene-3-ethyl rhodanine, 1,3-biphenyl-2-thiohydantoin, 3-ethyl-4-oxo oxazolidine-2-thione etc) or other each atom group which possesses thioxo azo jp9 di non basis.

【0031】

atom group which possesses selenourea basis as embodiment of atom group which includes unstable selenium site, (for example N,N'-dimethyl selenourea, selenourea, N-acetyl-N,N'-diethyl selenourea, N-trifluoroacetyl-N,N'-dimethyl selenourea, N-ethyl-N'-(2-thiazolyl) selenourea, N,N'-biphenyl selenourea etc), atom group which possesses seleno amide group (for example N-methyl-seleno benzamide, N-phenyl-seleno benzamide, N-ethyl-seleno benzamide etc), the atom group which possesses phosphine selenide basis (for example triphenyl phosphine selenide, biphenyl- (pentafluorophenyl) phosphine selenide, tris (m-chlorophenyl) phosphine selenide etc), atom group which possesses seleno phosphate basis (for example tris (p-tolyl) seleno phosphate etc), atom group which possesses seleno ester group (for example p-methoxy seleno benzoic acid=O-isopropyl ester, seleno benzoic acid=Se-(3'-oxo butyl) ester, p-methoxy seleno benzoic acid=Se-(3'-oxo cyclohexyl) ester or other each basis), atom group which possesses selenide basis (for example screw (2 and 6-dimethoxy benzoyl) selenide, screw (n-butoxy carbonyl) selenide, screw (benzyloxycarbonyl) selenide, screw (N,N'-dimethyl carbamoyl) selenide or other each basis), atom group which possesses tri seleno ン basis (for example 2,4,6-tris (p-methoxyphenyl) tri seleno ン etc), You can list atom group (for example 4-methoxy seleno acetophenone, 4,4-methoxy seleno benzophenone etc) or other atom group which possesses seleno ketone group.

## 【0032】

不安定テルル部位を含む原子群の具体例としては、フォスフィンテルリド基を有する原子群(例えば、ブチル-ジ-イソプロピルフォスフィンテルリド、トリスシクロヘキシルフォスフィンテルリド等)、テルロ尿素基を有する原子群(例えば、N,N'-ジエチル-N,N'-ジエチレンテルロ尿素、N,N'-ジメチレン-N,N'-ジメチルテルロ尿素等)、テルロアミド基を有する原子群(例えば、N,N-ジメチル-テルロベンズアミド、N,N-テトラメチレン-(p-トリル)テルロベンズアミド等)、テルロフォスフェート基を有する原子群(例えば、トリス(p-トリル)テルロフォスフェート、トリスブチルテルロフォスフェート等)、テルロフォスフォリックアミド基を有する原子群(例えば、ヘキサメチルテルロフォスフォリックアミド等)等の原子群が挙げられる。

## 【0033】

不安定セレン及びテルル部位を有する原子群としては、その他に、特開平 4-25832 号、同 4-109240 号、同 4-147250 号、同 4-33043 号、同 5-40324 号、同 5-24332 号、同 5-24333 号、同 5-303157 号、同 5-306268 号、同 5-306269 号、同 6-27573 号、同 6-43576 号、同 6-75328 号、同 6-17528 号、同 6-180478 号、同 6-17529 号、同 6-208184 号、同 6-208186 号、同 6-317867 号、同 7-92599 号、同 7-98483 号、同 7-104415 号、同 7-140579 号、同 7-301880 号等に開示された化合物群から選択することができる。

## 【0034】

一般式(S)で表される化合物は水溶性基を有していてもよい。

水溶性基としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、リン酸基、亜リン酸基及びホウ酸基等が挙げられる。

## 【0035】

また、上記の化合物は、ハロゲン化銀への吸着可能な基と不安定カルコゲン原子部位とをそれぞれ少なくとも 1 つ有するものであり、ハロゲン化銀への吸着可能な基と不安定カルコゲン原子部位は、直接結合していても連結基を介して結合していても良い。

また水溶性基を有する場合水溶性基とハロゲン化銀への吸着可能な基と不安定カルコゲン原子部位は、直接結合していても連結基を介して結合していても良い。

## 【0032】

atom group which possesses phosphine telluride basis as embodiment of atom group including unstable tellurium site, (for example butyl-di- isopropyl phosphine telluride, tris cyclohexyl phosphine telluride etc), atom group which possesses telluro urea group (for example N,N'-diethyl-N,N'-diethylene telluro urea, N,N'-dimethylene-N,N'-dimethyl telluro urea etc), the atom group which possesses telluro amide group (for example N, N- dimethyl-telluro benzamide, N, N- tetramethylene- (p- tolyl ) telluro benzamide etc), atom group which possesses telluro phosphate basis (for example tris (p- tolyl ) telluro phosphate, tris butyl telluro phosphate etc), you can list atom group (for example hexamethyl telluro phosphoric amide etc) or other atom group which possesses telluro phosphoric amide group.

## 【0033】

As atom group which possesses unstable selenium and tellurium site, in addition, the Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 25832 number, same 4 - 109240, same 4 - 147250, same 4 - 33043, same 5- 40324, same 5 - 24332, same 5 - 24333, same 5 - 303,157, same 5 -306268, same 5 - 306269, same 6 - 27573, same 6 - 43576, same 6 -75328, same 6 - 17528, Same 6 - 180478, same 6 - 17529, same 6 - 208184, same 6 - 208186, same 6 - 317,867, same 7 - 92599, same 7 - 98483, same 7 - 104415, same 7 - 140579, same it can select from group of compounds which in 7 - 301880etc is disclosed.

## 【0034】

compound which is displayed with General Formula (S ) has been allowed to have possessed water-soluble group.

As water-soluble group, you can list for example carboxylic acid group, sulfonic acid group, sulfinic acid group, phosphoric acid group, phosphorous acid basis and boric acid basis etc.

## 【0035】

In addition, above-mentioned compound, adhereable to silver halide being something which at least one possesses basis and unstable chalcogen atom site respectively, adhereable to silver halide even when direct bond having done through the connecting group, is good having connected basis and unstable chalcogen atom site.

In addition when it possesses water-soluble group, adhereable to water-soluble group and silver halide even when direct bond having done through connecting group, it is good connecting basis and unstable chalcogen atom site.

[0036]

L<sup>1</sup>で表される2価の連結基は、炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子または硫黄原子等から構成される基であり、具体的には、炭素数1~20のアルキレン基(例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ヘキシレン等の各基)、アリーレン基(例えば、フェニレン、ナフチレン等の各基)、-CONR<sub>1</sub>-, -SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>-, -O-, -S-, -NR<sub>3</sub>-, -NR<sub>4</sub>CO-, -NR<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>-, -NR<sub>6</sub>CONR<sub>7</sub>-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-等及びこれらの複数個連結した基が挙げられる。

[0037]

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>は各々水素原子、脂肪族基、脂環式基、芳香族基または複素環基を表す。

R<sub>1</sub>~R<sub>7</sub>で表される脂肪族基としては炭素数1~20の直鎖または分岐のアルキル基(例えば、メチル、エチル、イソプロピル、2-エチルヘキシル等の各基)、アルケニル基(例えば、プロペニル、3-ペンテニル、2-ブテニル、シクロヘキセニル等の各基)、アルキニル基(例えば、プロパルギル、3-ペンチニル等の各基)、アラルキル基(例えば、ベンジル、フェネチル等の各基)が挙げられる。

脂環式基としては、炭素数5~8の脂環式基(例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル等の各基)、芳香族基としては、炭素数6~10の単環または縮合環の基であり、具体的には、フェニル基またはナフチル基が挙げられ、複素環基としては酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含む5員~7員の単環またはさらに他の環が縮合した縮合環の基であり、具体的には、フリル、チエニル、ベンズフリル、ピロリル、インドリル、チアゾリル、イミダゾリル、モルホルル、ピペラジル、ピラジル等の各基が挙げられる。

R<sub>1</sub>~R<sub>7</sub>で表される各基は任意の位置に任意の原子、基が置換でき、置換原子、置換基の例としては、例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、アミノ基(例えば、メチルアミノ、アニリノ、ジエチルアミノ、2-ヒドロキシエチルアミノ等の各基)、アシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、プロパノイル等の各基)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-テトラメチレンカルバモイル、N-メタンスルホニルカルバモイル、N-アセチルカルバモイル等の各基)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、2-ヒドロキシエトキシ、2-メトキシエトキシ等の各基)、アルコキシカルボニル(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、2-メトキシエトキシカルボニル等の各基)、スルホニル基

[0036]

As for connecting group of divalent which is displayed with L<sup>1</sup>, in basis which is formed from carbon atom, hydrogen atom, oxygen atom, nitrogen atom or sulfur atom etc, concretely, alkylene group of carbon number 1~20 (for example methylene, ethylene, propylene, hexylene or other each basis), arylene group (for example phenylene, naphthylene or other each basis), -CONR<sub>1</sub>-, -SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>-, -O-, -S-, -NR<sub>3</sub>-, -NR<sub>4</sub>CO-, -NR<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>-, -NR<sub>6</sub>CONR<sub>7</sub>-, -CO-O-, -O-CO-, -CO- etc and these plurality you can list basis which is connected.

[0037]

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> displays each hydrogen atom, aliphatic group, alicyclic group, aromatic group or heterocyclic group.

alkyl group of straight chain or branch of carbon number 1~20 (for example methyl, ethyl, isopropyl, 2-ethyl-hexyl or other each basis), alkenyl group (for example propenyl, 3-pentenyl, 2-butenyl, cyclohexenyl or other each basis), alkynyl group (for example propargyl, 3-pentynyl or other each basis), you can list aralkyl group (for example benzyl, phenethyl or other each basis) as aliphatic group which is displayed with the R<sub>1</sub>~R<sub>7</sub>.

As alicyclic group, alicyclic group of carbon number 5~8 (for example cyclopentyl, cyclohexyl or other each basis), as aromatic group, in monocycle of carbon number 6~10 or basis of fused ring, concretely, you can list phenyl group or naphthyl group, 5-member~7-member where oxygen atom, sulfur atom or nitrogen atom is included as heterocyclic group monocycle or furthermore in basis of fused ring which other ring condenses, concretely, you can list furil, thienyl, benzofuril, pyrrolyl, indolyl, thiazolyl, imidazolyl, morphoryl, piperazyl, pyrazyl or other each basis.

Be able to substitute each basis which is displayed with R<sub>1</sub>~R<sub>7</sub>, for example hydroxyl group, halogen atom (for example fluorine atom, chlorine atom, bromine atom, iodine atom), cyano group, amino group (for example methylamino, anilino, diethyl amino, 2-hydroxyethyl amino or other each basis), acyl group (for example acetyl, benzoyl, propanoyl or other each basis), carbamoyl group (for example carbamoyl, N-methyl carbamoyl, N,N-tetramethylene carbamoyl, N-methane sulfonyl carbamoyl, N-acetyl carbamoyl or other each basis), alkoxy group (for example methoxy, ethoxy, 2-hydroxyethoxy, 2-methoxyethoxy or other each basis), alkoxy carbonyl (for example methoxycarbonyl, ethoxy carbonyl, 2-methoxyethoxy carbonyl or other each basis), sulfonyl group (for example methane sulfonyl, trifluoromethane sulfonyl, benzene sulfonyl, p-toluene sulfonyl or other each basis), sulfamoyl

(例えば、メタンスルホニル、トリフルオロメタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、p-トルエンスルホニル等の各基)、スルファモイル基(例えば、スルファモイル、N,N-ジメチルスルファモイル、モルホリノスルホニル、N-エチルスルファモイル等の各基)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、トリフルオロアセトアミド、ベンズアミド、チエノカルボニルアミノ、ベンゼンスルフォンアミド等の各基)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ、N-メチル-エトキシカルボニルアミノ等の各基)等の基が挙げられる。

【0038】

$W^1$ 、 $W^2$ 、 $W^3$  で表されるカルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、リン酸基、亜リン酸基及びホウ酸基はフリーの形態でもアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、有機アミンと対塩を形成していても良い。

【0039】

以下に本発明の一般式(S)で示される化合物の具体例を示すが、これらに限定されない。

【0040】

【化 2】

group (for example sulfamoyl, N, N- dimethyl sulfamoyl, morpholino sulfonyl, N- ethyl sulfamoyl or other each basis), acyl amino group (for example acetamide, trifluoro acetamide, benzamide, thieno carbonyl amino, benzene sulfone amide or other each basis), alkoxy carbonyl amino group (for example methoxycarbonylamino, N- methyl-ethoxy carbonyl amino or other each basis) or other group you can list to desired position atom, basis of option as example of substituted atom, substituent.

【0038】

carboxylic acid group、sulfonic acid group、sulfinic acid group、phosphoric acid group、phosphorous acid basis and boric acid basis which are displayed with  $W^1$ 、 $W^2$ 、 $W^3$  are good forming alkali metal、alkaline earth metal、ammonium、organic amine and anti- salt even with morphological form of the free.

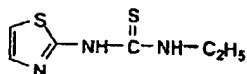
【0039】

embodiment of compound which below is shown with General Formula (S) of the this invention is shown, but it is not limited in these.

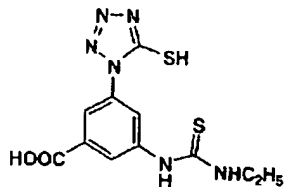
【0040】

[Chemical Formula 2]

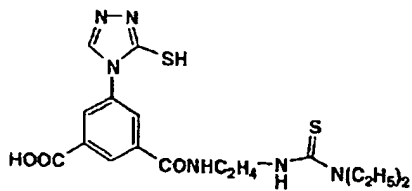
S-1



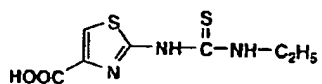
S-2



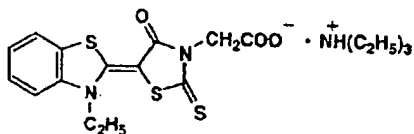
S-3



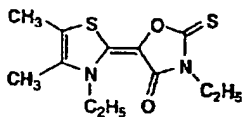
S-4



S-5



S-6



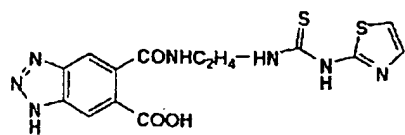
【0041】

【化 3】

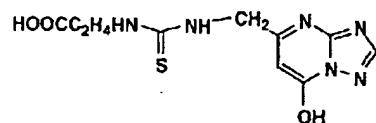
[0041]

[Chemical Formula 3]

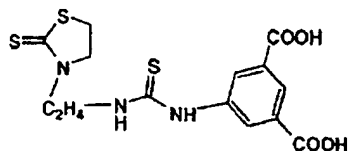
S-7



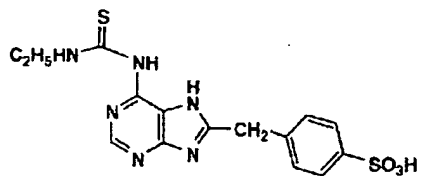
S-8



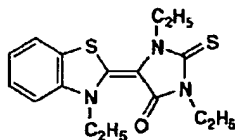
S-9



S-10



S-11



【0042】

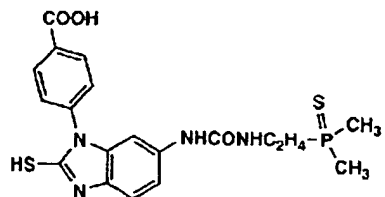
【化 4】

[0042]

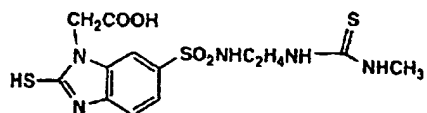
[Chemical Formula 4]



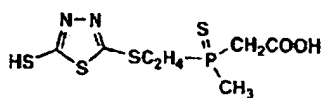
S-12



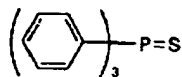
S-13



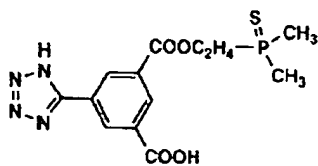
S-14



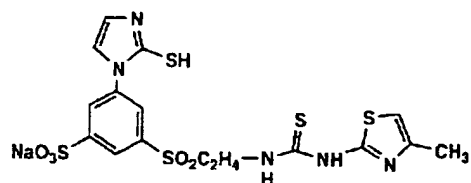
S-15



S-16



S-17



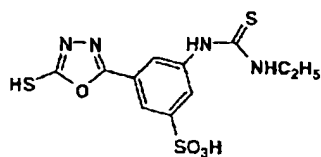
【0043】

【化 5】

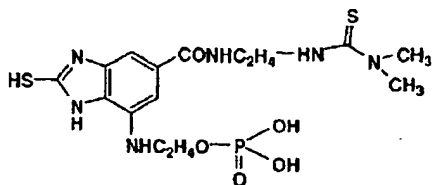
[0043]

[Chemical Formula 5]

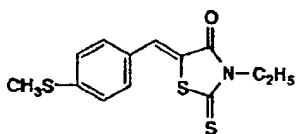
S-18



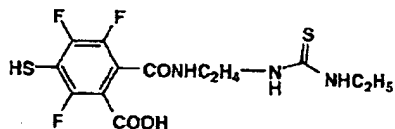
S-19



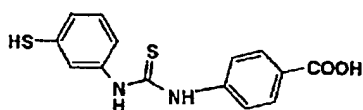
S-20



S-21



S-22



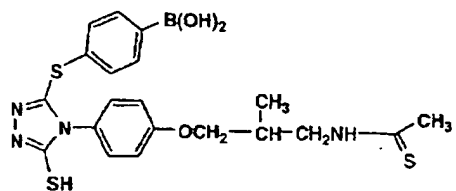
【0044】

【化 6】

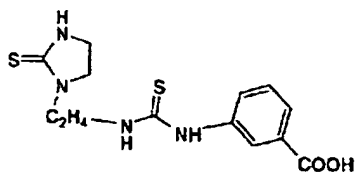
[0044]

[Chemical Formula 6]

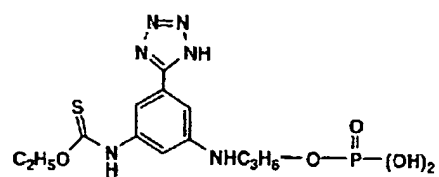
S-23



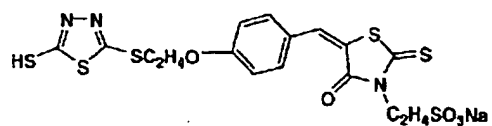
S-24



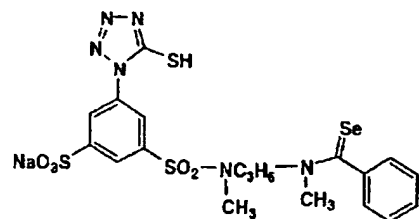
S-25



S-26



S-27



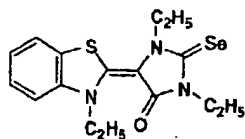
[0045]

[化 7]

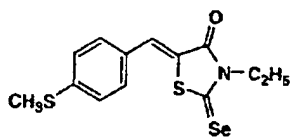
[0045]

[Chemical Formula 7]

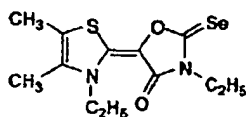
S-28



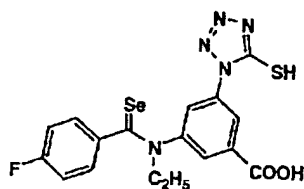
S-29



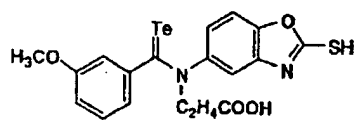
S-30



S-31



S-32



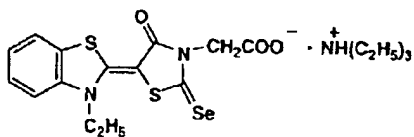
【0046】

【化 8】

【0046】

[Chemical Formula 8]

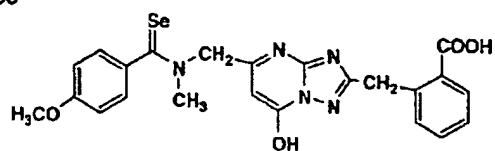
S-33



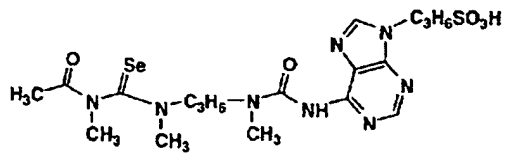
S-34



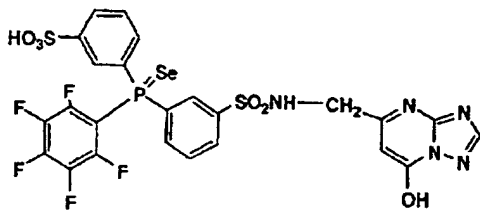
S-35



S-36



S-37



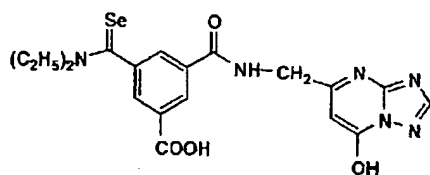
[0047]

[化 9]

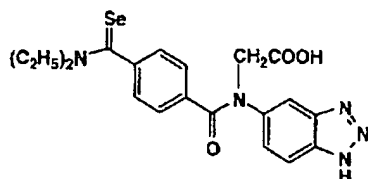
[0047]

[Chemical Formula 9]

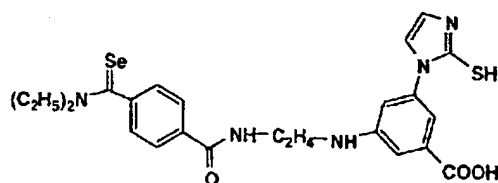
S-38



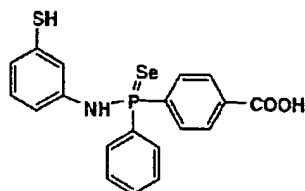
S-39



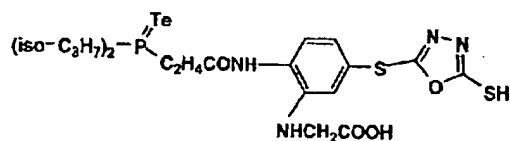
S-40



S-41



S-42



【0048】

これらカルコゲン原子を含有する有機増感剤はハロゲン化銀へ吸着可能な基と不安定カルコゲン原子部位を有する化合物であることが好ましい。

【0049】

これらの有機増感剤としては、特開昭60-150046号、特開平4-109240号、同11-218874号等に関示されている種々の構造を有する有機増感剤を用いることができるが、それらのうちカルコゲン原子が炭素原子またはリン原子と二重結合で結ばれている構造を有する化合物の少なくとも1種であることが好ましい。

【0048】

organic sensitizer which contains these chalcogen atom adhereable is compound which possesses basis and unstable chalcogen atom site to silver halide, it is desirable densely.

【0049】

As these organic sensitizer, Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-150046 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 109240 number, same organic sensitizer which possesses various structure which in 11 - 218874 etc is disclosed can be used, but it is at least 1 kind of compound which possesses structure where chalcogen atom among those is tied with carbon atom or phosphorus atom and the double bond, it is desirable densely.

【0050】

本発明において有機増感剤としてのカルコゲン化合物の使用量は、使用するカルコゲン化合物、ハロゲン化銀粒子、化学増感を施す際の反応環境などにより変わるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり、 $10^{-8}$ ~ $10^{-2}$  モルが好ましく、より好ましくは  $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$  モルを用いる。

本発明における化学増感環境としては特に制限はないが、感光性ハロゲン化銀粒子上のカルコゲン化銀または銀核を消滅或いはそれらの大きさを減少させ得る化合物の存在下において、又特に銀核を酸化しうる酸化剤の共存下においてカルコゲン原子を含有する有機増感剤を用いてカルコゲン増感を施すことが好ましく、該増感条件として、pAg としては 6~11 が好ましく、より好ましくは 7~10 であり、pH は 4~10 が好ましく、より好ましくは 5~8、また、温度としては 30℃ 以下で増感を施すことが好ましい。

従って、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料においては、前記感光性ハロゲン化銀が、該粒子上の銀核を酸化しうる酸化剤の共存下においてカルコゲン原子を含有する有機増感剤を用いて温度 30℃ 以下において化学増感を施され、かつ、有機銀塩と混合して分散され脱水及び乾燥された感光性乳剤を用いることが好ましい。

【0051】

また、これらの有機増感剤を用いた化学増感は分光増感色素またはハロゲン化銀粒子に対して吸着性を有するヘテロ原子含有化合物の存在下で行われる事が好ましい。

ハロゲン化銀に吸着性を有する化合物の存在下化学増感を行うことで、化学増感中心核の分散化を防ぐことができ高感度、低かぶりを達成できる。

本発明において用いられる分光増感色素については後述するが、ハロゲン化銀に吸着性を有するヘテロ原子含有化合物とは、特開平 3-24537 号に記載されている含窒素複素環化合物が好ましい例としてあげられる。

本発明に用いられる含窒素複素環化合物にお

atom and the double bond, it is desirable densely.

【0050】

Regarding to this invention, amount used of chalcogen compound as organic sensitizer casewhere chalcogen compound、silver halide particle、chemical sensitization which is used is administered changes depending upon reaction environment etc, but per mole of silver halide、 $10^{-8}$ ~ $10^{-2}$  mole is desirable, uses more preferably  $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$  mole.

As chemical sensitization environment in this invention there is not especially restriction. chalcogen sensitization is administered making use of organic sensitizer which contains the chalcogen atom it can do especially silver nucleus in under coexisting of oxidant which chalcogen conversion silver or silver nucleus on photosensitive silver halide particle elimination or in under existing of compound which can decrease those size, in addition oxidation it is desirable densely, 6 - 11 is desirable as the said sensitization condition, as pAg, With more preferably 7~10, pH 4 - 10 is desirable, sensitization is administered with 30 \*or below, as more preferably 5~8, and temperature is desirable densely.

Therefore, regarding silver salt optical thermal photograph dry imaging material of this invention, the aforementioned photosensitive silver halide, is administered chemical sensitization in temperature 30 ° or below making use of organic sensitizer which contains chalcogen atom silver nucleus on said particle in under coexisting of oxidant which oxidation it can do at sametime, mixing with organic silver salt, is dispersed and dehydration and uses the photosensitive emulsion which is dried, it is desirable densely.

【0051】

In addition, as for chemical sensitization which uses these organic sensitizer it is desirable to be done under existing of heteroatom containing compound which possesses adsorptivity vis-a-vis spectral sensitizing pigment or silver halide particle.

By fact that under existing of compound which possesses adsorptivity in silver halide chemical sensitization is done, dispersing of chemical sensitization center nucleus is prevented, it is possible densely and can achieve high sensitivity、low fogging.

Regarding to this invention, concerning spectral sensitizing pigment which is used it mentions later, but heteroatom containing compound which possesses adsorptivity in silver halide, making example where nitrogen-containing heterocyclic compound which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 24537 number is desirable.

These rings of pyrazole ring、pyrimidine ring、1,2, 4-

いて、複素環としてはピラゾール環、ピリミジン環、1,2,4-トリアゾール環、1,2,3-トリアゾール環、1,3,4-チアジアゾール環、1,2,3-チアジアゾール環、1,2,4-チアジアゾール環、1,2,5-チアジアゾール環、1,2,3,4-テトラゾール環、ピリダジン環、1,2,3-トリアジン環、これらの環が 2~3 個結合した環、例えばトリアゾロトリアゾール環、ジアザインデン環、トリアザインデン環、ペンタアザインデン環などを挙げることができる。

単環の複素環と芳香族環の縮合した複素環、例えばフタラジン環、ベンズイミダゾール環、インダゾール環、ベンズチアゾール環なども適用できる。

#### 【0052】

これらの中で好ましいのはアザインデン環であり、かつ置換基としてヒドロキシル基を有するアザインデン化合物、例えばヒドロキシトリアザインデン、テトラヒドロキシアザインデン、ヒドロキシペンタアザインデン化合物等が更に好ましい。

#### 【0053】

複素環にはヒドロキシル基以外の置換基を有してもよい。

置換基としては例えばアルキル基、置換アルキル基、アルキルチオ基、アミノ基、ヒドロキシアミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、シアノ基などを有してもよい。

#### 【0054】

これ含複素環化合物の添加量はハロゲン化銀粒子の大きさや組成その他の条件等に応じて広い範囲に亘って変化するが、おおよその量はハロゲン化銀 1 モルあたりの量で  $10^{-6}$  モル~1 モルの範囲であり、好ましくは  $10^{-4}$  モル~ $10^{-1}$  モルの範囲である。

#### 【0055】

本発明に係るハロゲン化銀粒子には、前述のように、金イオンなどの貴金属イオンを放出する化合物を利用して貴金属増感を施すことができる。

例えば、金増感剤として、塩化金酸塩や有機金化合物が利用できる。

#### 【0056】

また、上記の増感法の他、還元増感法等も用いることが出来、還元増感の具体的な化合物とし

triazole ring、1,2, 3- triazole ring、1,3, 4- thiadiazole ring、1,2, 3- thiadiazole ring、1,2, 4- thiadiazole ring、1,2,5-thiadiazole ring、1,2,3, 4- tetrazole ring、pyridazine ring、1,2, 3- triazine ring、2 - 3 can list ring, for example triazolo triazole ring、diaz indene ring、triazaindene ring and pentaazaindene ring etc which are connected in nitrogen-containing heterocyclic compound which is used for this invention, as heterocycle.

It can apply also heterocycle of monocycle and heterocycle, for example phthalazine ring、benzimidazole ring、indazole ring、benzthiazole ring etc which aromatic ring condenses.

#### 【0052】

To be desirable among these, with azaindene ring, azaindene compound、for example hydroxy triazaindene、tetrahydroxy azaindene、hydroxy pentaazaindene compound etc which possesses hydroxyl group at same time as substituent furthermore it is desirable.

#### 【0053】

It is possible to heterocycle to possess substituent other than hydroxyl group.

It is possible to possess for example alkyl group、substituted alkyl group、alkyl thio group、amino group、hydroxy amino group、alkyl amino group、dialkyl amino group、aryl amino group、carboxyl group、alkoxy carbonyl group、halogen atom、cyano group etc as substituent.

#### 【0054】

addition quantity of this containing heterocyclic compound changes extending to wide range, according to size and composition other condition etc of silver halide particle, but approximately quantity  $10^{-6}$  mole~1 mole in range, is range of preferably  $10^{-4}$  mole~ $10^{-1}$  mole at quantity of silver halide per mole.

#### 【0055】

Aforementioned way, noble metal sensitization is administered to silver halide particle which relates to this invention, making use of compound which discharges the gold ion or other noble metal ion it is possible densely.

As for example gold sensitizer, it can utilize chloroauric acid salt and organic gold compound.

#### 【0056】

In addition, it uses other than and reductive sensitization method etc above-mentioned sensitization method, it is



てはアスコルビン酸、2 酸化チオ尿素、塩化第 1 スズ、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。

また、乳剤の pH を 7 以上または pAg を 8.3 以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。

【0057】

本発明に係る化学増感を施されるハロゲン化銀は、有機銀塩の存在下で形成されたのでも、有機銀塩の存在しない条件下で形成されたものでも、また、両者が混合されたものでもよい。

【0058】

また、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を露光量  $280 \mu J/cm^2$  で露光し、 $123^\circ C$ 、16.5 秒熱現像を行った時、粒径が  $10nm \sim 50nm$  の範囲にある前記感光性ハロゲン化銀粒子の 25 個数%以下が、現像銀に接触していないことを特徴とするが、上記記載の感光性ハロゲン化銀粒子の個数%については、20%以下が現像銀に接触していないことがより好ましい。

ここで、 $123^\circ C$ 、16.5 秒熱現像するとは、表面温度  $123^\circ C$  の熱現像ドラムに銀塩光熱写真ドライイメージング材料を 16.5 秒の間接触させ、熱現像することを意味する。

【0059】

現像銀に接触していない感光性ハロゲン化銀粒子の個数%は以下のようにして求められる。

【0060】

まず、支持体上に塗布された感光層を接着剤により適当なホルダーに貼り付け、支持体面と垂直な方向にダイヤモンドナイフを用いて厚さ  $0.1 \sim 0.2 \mu m$  の超薄切片を作製する。

次いで、作製された超薄切片を、銅メッシュに支持されグロー放電により親水化されたカーボン膜上に移し液体窒素により  $-120^\circ C$  以下に冷却しながら透過型電子顕微鏡(具体的には、JEM-2000FX 型;日本電子(株)製を加速電圧 200kV にて使用した。以下 TEM と称す)により倍率として 5000~40000 倍にて明視野像を観察する。

possible densely, it can use ascorbic acid、thiourea dioxide、stannous chloride、hydrazine derivative、borane compound、silane compound、polyamine compound etc as the shellfish body compound of reductive sensitization.

In addition, pH of emulsion 7 or greater or keeping pAg in 8.3 or less, reductive sensitization it is possible by maturing.

【0057】

As for silver halide which is administered chemical sensitization which relates to the this invention, because it was formed under existing of organic silver salt, being something which was formed under condition where organic silver salt does not exist also in addition, to be something where both is mixed it is possible.

【0058】

In addition, silver salt optical thermal photograph dry imaging material of this invention is exposed with exposure dose  $280 \mu J/cm^2$ , when  $123^\circ C$ , doing 16.5 second thermal developing, 25 number % or less of the aforementioned photosensitive silver halide particle where particle diameter is a range of  $10 nm \sim 50 nm$ , do not contact development silver, densely it makes feature, but concerning number % of photosensitive silver halide particle which is stated on description above, 20% or less does not contact development silver, it is more desirable densely.

Here,  $123^\circ C$ , 16.5 second thermal developing it does with, between 16.5 second contacting, thermal developing it does silver salt optical thermal photograph dry imaging material in thermal developing drum of the surface temperature  $123^\circ C$ , it means densely.

【0059】

number % of photosensitive silver halide particle which does not contact development silver is sought like below.

【0060】

First, photosensitive layer which coating fabric is done is stuck to suitable holder on support with adhesive, ultrathin slice of thickness  $0.1 \sim 0.2 \mu m$  is produced in support surface and vertical direction making use of diamond knife.

Next, while, being supported ultrathin slice which is produced, in copper mesh and moving on carbon film which hydrophilicization is done due to glow discharge and -cooling in  $120^\circ C$  or below with liquid nitrogen you observe transparent view image at 5000 - 40000 times with transmission electron microscope (Concretely, JEM-2000FX type; Jeol Ltd. (DB 69-056-5023) make you used with acceleration voltage 200 kV. It names below TEM.) as magnification.

画像はフィルム、イメージングプレート、CCD カメラなどに素早く記録する。

この際、観察される視野としては切片に破れや弛みがない部分を適宜選択することが好ましい。

【0061】

カーボン膜としては極薄いコロジオン、ホルムバルなど有機膜に支持されたものを使用することは好ましく、更に好ましくは、岩塩基板上に形成し基板を溶解除去して得るか、または、上記有機膜を有機溶媒、イオンエッチングにより除去して得られたカーボン単独の膜である。

【0062】

TEM の加速電圧としては 80~400kV が好ましく、特に好ましくは 80~200kV である。

【0063】

記録した画像の一定面積 A 中に存在する感光性ハロゲン化銀粒子をカウントし、以下の式によって  $1 \mu\text{m}^3$  当りの感光性ハロゲン化銀粒子個数を測定する。

【0064】

$1 \mu\text{m}^3$  当りの粒子個数=記録した画像の一定面積 A 中に存在する感光性ハロゲン化銀粒子数/記録した画像の一定面積  $A(\mu\text{m}^2) \times$  切片厚( $\mu\text{m}$ )この時、感光性ハロゲン化銀粒子数が 1000 個以上になるように視野数を決め、また、作製した切片厚は、TEM 写真撮影後常温に戻した後切片をエポキシ樹脂にて包埋し、さらに断面観察する事によって測定する。

【0065】

次に、露光量  $280 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  で露光、 $123^\circ\text{C}$ 、16.5 秒熱現像を行ったフィルムについて、上記と同様にして、切片を作製し TEM 観察を行ったのち、現像銀に接触していないハロゲン化銀をカウントし、 $1 \mu\text{m}^3$  当りに残留しているハロゲン化銀を算出する。

このとき、残留しているハロゲン化銀個数がすくなくとも 100 個になるように視野数を決定する。

【0066】

現像銀に接触していないハロゲン化銀の個数%=( $1 \mu\text{m}^3$  当りの現像銀に接触していないハロゲン化銀個数)/(生フィルムでの  $1 \mu\text{m}^3$  当りの

It records image to film、 imaging plate、 CCD camera etc quickly.

In this case, portion which does not have tear and slack in cutting as field of view which is observed is selected appropriately densely is desirable.

[0061]

As carbon film it is a film of carbon alone where it is desirable, furthermore forms on preferably、 halite substrate and dissolution and removal does substrate and can, or, removes above-mentioned organic film extremely to use those which such as thin collodion、 form bar in organic film are supported with organic solvent、 ion etching and acquires.

[0062]

80 - 400 kV are desirable as acceleration voltage of TEM, it is a particularly preferably 80~200 kV.

[0063]

It counts photosensitive silver halide particle which exists in fixed surface area A of image which it records, measures photosensitive silver halide particle number per  $1 \mu\text{m}^3$  with formula below.

[0064]

In order particle number= per  $1 \mu\text{m}^3$  photosensitive silver halide number of particles/ which exists in fixed surface area A of image which is recorded fixed surface area A ( $\mu\text{m}^2$ ) X cutting thick ( $\mu\text{m}$ ) this time of image which is recorded, for photosensitive silver halide number of particles to become 1000 or greater, it decides quantity of field of view, in addition, after resetting to ambient temperature after TEM photographing, cutting embed it does cutting thickness which is produced, with epoxy resin, Furthermore it measures by fact that cross section observation it does.

[0065]

Next, it exposes with exposure dose  $280 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ , it produces cutting  $123^\circ\text{C}$ , concerning film which did 16.5 second thermal developing, to similar to description above, after doing TEM observation, it counts silver halide which does not contact development silver, it calculates silver halide which has remained in per  $1 \mu\text{m}^3$ .

In order this time, for silver halide number which has remained to be little also to become 100, quantity of field of view is decided.

[0066]

number%= of silver halide which does not contact development silver (silver halide number which does not contact development silver per  $1 \mu\text{m}^3$ ) / (silver halide

ハロゲン化銀個数)×100

その他、電子顕微鏡観察技法、および試料作製技法の詳細については「日本電子顕微鏡学会関東支部編/医学・生物学電子顕微鏡観察法」(丸善)、「日本電子顕微鏡学会関東支部編/電子顕微鏡生物試料作製法」(丸善)をそれぞれ参考にすることができる。

#### 【0067】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子自体は、P.Glaftides 著 Chimie et Physique Photographique(Paul Montel 社刊、1967 年)、G.F.Duffin 著 Photographic Emulsion Chemistry(The Focal Press 刊、1966 年)、V.L.Zelikman et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion(The Focal Press 刊、1964 年)等に記載された方法を用いてハロゲン化銀粒子乳剤として調製することができる。

即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形成としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等のいずれを用いてもよが、上記方法の中でも形成条件をコントロールしつつハロゲン化銀粒子を調製する所謂コントロールダブルジェット法が好ましい。

ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。

#### 【0068】

本発明に係るハロゲン化銀は、画像形成後の白濁を低く抑えるため、及び良好な画質を得るために平均粒子サイズが小さい方が好ましく、平均粒子サイズが  $0.2\mu\text{m}$  以下、より好ましくは  $0.01\mu\text{m}$ ~ $0.17\mu\text{m}$ 、特に  $0.01\mu\text{m}$ ~ $0.05\mu\text{m}$  が好ましい。

ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。

また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

#### 【0069】

本発明において、ハロゲン化銀粒子の粒子サイ

number per  $1;\mu\text{m}^3$  with green film ) X 100

In addition, electron microscope observation technique, and sample preparation technique concerning details "JEOL microscope association Kanto branch compilation /medicine \* biology electron microscope observation " (Maruzen ), "JEOL microscope association Kanto branch compilation /electron microscope organism sample preparation method"(Maruzen ) can be referred respectively.

#### 【0067】

It can manufacture silver halide particle itself which is used for this invention, as silver halide particle emulsion P. Glaftides work Chimie et Physique Photographique (Paul Montel corporation publication, 1967 years), G.F.Duffin work Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press publication, 1966), making use of the method which is stated in V.L. Zelikman et al work Making and Coating Photographic Emulsions (The Focal Press publication, 1964) etc.

Namely, it is good acidic method, neutral method, ammonia method or other whichever, in addition soluble silver salt and the soluble halogen salt as formation which reacts, making use of those combination or other which of one side mixing method, simultaneous mixing method, but while controlling molding condition even in the above-mentioned method, generally known controlled double jet method which manufactures silver halide particle is desirable.

As halogen composition there is not especially restriction, is good with whichever of silver chloride, silver bromochloride, silver chloriodobromide, silver bromide, silver bromoiodide, silver iodide.

#### 【0068】

As for silver halide which relates to this invention, in order to hold down the clouding after image formation low, and one where average particle size is small in order to obtain satisfactory image quality is desirable, average particle size  $0.2;\mu\text{m}$  or less, more preferably  $0.01;\mu\text{m}$ ~ $0.17;\mu\text{m}$ , especially  $0.01;\mu\text{m}$ ~ $0.05;\mu\text{m}$  is desirable.

particle size referred to here, when silver halide particle is so-called regular crystal of cube or octahedron, is length of corner of silver halide particle.

In addition, when silver halide particle is platelet particle, when converting to circular image of same surface area as projected surface area of main surface, it is diameter.

#### 【0069】

Regarding to this invention, particle size of silver halide

ズは単分散であることが好ましい。

ここでいう単分散とは、下記式で求められる粒子サイズの変動係数が 30%以下をいう。

好ましくは 20%以下であり、更に好ましくは 15%以下である。

【0070】

粒子サイズの変動係数% = 粒径の標準偏差/粒径の平均値 × 100 平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは 1.5 以上 100 以下、より好ましくは 2 以上 50 以下がよい。

これらは米国特許第 5,264,337 号、同第 5,314,798 号、同第 5,320,958 号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。

【0071】

本発明に係るハロゲン化銀粒子はいかなる方法で画像形成層に添加されてもよく、このときハロゲン化銀粒子は還元可能な銀源(有機銀塩)に近接するように配置するのが好ましい。

【0072】

本発明に係るハロゲン化銀は予め調製しておき、これを有機銀塩粒子を調製するための溶液に添加するのが、ハロゲン化銀調製工程と有機銀塩粒子調製工程を分離して扱えるので製造コントロール上も好ましいが、英国特許第 1,447,454 号に記載されている様に、有機銀塩粒子を調製する際にハライドイオン等のハロゲン成分を有機銀塩形成成分と共存させこれに銀イオンを注入する事で有機銀塩粒子の生成とほぼ同時に生成させることも出来る。

【0073】

また、有機銀塩にハロゲン含有化合物を作用させ、有機銀塩のコンバージョンによりハロゲン化銀粒子を調製することも可能である。

即ち、予め調製された有機銀塩の溶液もしくは分散液、または有機銀塩を含むシート材料にハロゲン化銀形成成分を作用させて、有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換することもできる。

【0074】

これらのハロゲン化銀粒子は、別途調製したハロゲン化銀粒子、有機銀塩のコンバージョンによるハロゲン化銀粒子とも、有機銀塩 1 モルに

particle is monodisperse, it is desirable densely.

monodisperse referred to here, variance of particle size which is sought with below-mentioned formula is 30% or less.

With preferably 20 % or less , furthermore it is a preferably 15 % or less.

【0070】

average aspect ratio when mean X 100 platelet of standard deviation/particle diameter of variance% = particle diameter of particle size is used preferably 1.5 or greater 100 or below, more preferably 2 or more 50 or below is good.

These can be stated in U.S. Patent 5,264,337 number, same No. 5, 31 4,798 number and the same No. 5,320,958 number etc can acquire platelet particle of objective easily.

【0071】

silver halide particle which relates to this invention may be added by image-forming layer with whatever method, this time as for silver halide particle in order proximity to do in reducible silver source (organic silver salt ), it is desirable to arrange.

【0072】

Because beforehand to manufacture silver halide which relates to the this invention, this adding to solution in order to manufacture organic silver salt particle, separating silver halide preparation step and organic silver salt particle preparation step, it can handle also in regard to control of production is desirable, but as stated in English Patent No. 1,447,454 number, When manufacturing organic silver salt particle, coexisting with organic silver salt formation component, also almost to form simultaneously with formation of organic silver salt particle by fact that it fills silver ion to this it is possible halide ion or other halogen component.

【0073】

In addition, halogen containing compound operating organic silver salt, also it is possible to manufacture silver halide particle with conversion of organic silver salt.

Namely, operating, also to convert portion of organic silver salt to photosensitive silver halide it is possible silver halide formation component to sheet material which includes solution or the dispersion, or organic silver salt of organic silver salt which is manufactured beforehand.

【0074】

As for these silver halide particle, 0.001 - 0.7 mole, preferably 0.03~0.5 mole it is desirable with conversion of silver halide particle, organic silver salt which is

対し 0.001~0.7 モル、好ましくは 0.03~0.5 モル使用するのが好ましい。

【0075】

本発明に係るハロゲン化銀には、元素周期表の 6 族~11 族に属する遷移金属のイオンを含有することが好ましい。

上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au が好ましい。

これらは 1 種類でも同種或いは異種の金属錯体を 2 種以上併用してもよい。

これらの金属イオンは金属塩をそのままハロゲン化銀に導入してもよいが、金属錯体または錯体イオンの形でハロゲン化銀に導入できる。

好ましい含有率は銀 1 モルに対し  $1 \times 10^{-9}$ ~ $1 \times 10^{-2}$  モルの範囲が好ましく、 $1 \times 10^{-8}$ ~ $1 \times 10^{-4}$  モルの範囲がより好ましい。

本発明においては、遷移金属錯体または錯体イオンは下記一般式で表されるものが好ましい。

【0076】

一般式  $[ML_m]^m$

式中、M は元素周期表の 6~11 族の元素から選ばれる遷移金属、L は配位子を表し、m は 0、-、2、3-または 4-を表す。

L で表される配位子の具体例としては、ハロゲンイオン(フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨ素イオン)、シアナイド、シアナート、チオシアナート、セレンシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコ、各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。

アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つまたは二つを占めることが好ましい。

L は同一でもよく、また異なってもよい。

【0077】

以下に遷移金属配位錯イオンの具体例を示す。

1:	$[RhCl_6]^{3-}$
1:	"RhCl <sub>6</sub> " <sup>3-</sup>
2:	$[RuCl_6]^{3-}$

manufactured separately also silver halide particle, vis-a-vis organic silver salt 1 mole to use.

[0075]

ion of transition metal which belongs to Group 6~Group 11 of element Periodic Table is contained in silver halide which relates to this invention densely is desirable.

As above-mentioned metal, W, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt, Au is desirable.

metal complex of same kind or different kind 2 kinds or more it is possible to jointly use these with even 1 kind.

These metal ion may introduce metal salt to silver halide that way, but it can introduce into silver halide in form of metal complex or complex ion.

As for desirable content range of  $1 \times 10^{-9}$ ~ $1 \times 10^{-2}$  mole is desirable vis-a-vis the silver 1 mole, range of  $1 \times 10^{-8}$ ~ $1 \times 10^{-4}$  mole is more desirable.

Regarding to this invention, as for transition metal complex or complex ion those which are displayed with below-mentioned General Formula are desirable.

[0076]

General Formula " $ML_m$ "<sup>m</sup>

In Formula, as for M as for transition metal, L which from element of 6 - Group 11 of element Periodic Table is chosen you display ligand, 0, -, 2-, 3- or 4 - display m.

halogen ion (fluorine ion, chlorine ion, bromine ion, iodine ion), you can list cyanide, cyanate, thiocyanate, seleno cyanate, telluro cyanate, azido and each ligand, nitrosyl, thionitrosyl etc of aquo as embodiment of ligand which is displayed with L, it is a preferably aquo, nitrosyl and a thionitrosyl etc.

When aquo ligand exists, one or two of ligand is occupied, it is desirable densely.

L may be same, in addition to differ is possible.

[0077]

embodiment of transition metal coordination complex ion is shown below.

2:	"RuCl6 " 3 -
3:	[ReCl6]3-
3:	"ReCl6 " 3 -
4:	[RuBr6]3-
4:	"RuBr6 " 3 -
5:	[OsCl6]3-
5:	"OsCl6 " 3 -
6:	[CrCl6]4-
6:	"Cr Cl6 " 4 -
7:	[IrCl6]4-
7:	"IrCl6 " 4 -
8:	[IrCl6]3-
8:	"IrCl6 " 3 -
9:	[Ru(NO)Cl5]2-
9:	"Ru (NO ) Cl5 " 2 -
10	: [RuBr4(H2O)]2-
10	: "RuBr4 (H2O )" 2 -
11	: [Ru(NO)(H2O)Cl4]-
11	: "Ru (NO ) (H2O ) Cl4 " -
12	: [RhCl5(H2O)]2-
12	: "RhCl5 (H2O )" 2 -
13	: [Re(NO)Cl5]2-
13	: "Re (NO ) Cl5 " 2 -
14	: [Re(NO)(CN)5]2-

14	: "Re (NO ) (CN ) 5" 2 -
15	: [Re (NO) Cl (CN) 4] 2-
15	: "Re (NO ) Cl (CN ) 4" 2 -
16	: [Rh (NO) 2Cl 4]-
16	: "Rh (NO ) 2 Cl 4 " -
17	: [Rh (NO) (H 2O) Cl 4]-
17	: "Rh (NO ) (H 2O ) Cl 4 " -
18	: [Ru (NO) (CN) 5] 2-
18	: "Ru (NO ) (CN ) 5" 2 -
19	: [Fe (CN) 6] 3-
19	: "Fe (CN ) 6" 3 -
20: [Rh (NS) Cl 5] 2-	
20: "Rh (NS ) Cl 5 " 2 -	
22: [Cr (NO) Cl 5] 2-	
22: "Cr (NO ) Cl 5 " 2 -	
23: [Re (NO) Cl 5]-	
23: "Re (NO ) Cl 5 " -	
26: [Re (NS) Cl 4 (SeCN) ] 2-	
26: "Re (NS ) Cl 4 (SeCN) " 2 -	

物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加する。

添加に際しては、数回に渡って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有さ

It adds thing, at time of silver halide grain forming, is installed in silver halide particle it is desirable manufacturing silver halide particle, in other words is possible to add densely, with whichever step of front and back of nucleus formation, growth and physical ripening, chemical sensitization, but it is desirable to add with step of especially nucleus formation, growth and physical ripening, furthermore to add with step of nucleus formation, growth, it is desirable It adds with step of most preferably nucleus formation.

At time of addition, dividing over several times, to be possible to add, it is possible also in silver halide particle to contain in

せることもできるし、特開昭 63-29603 号、特開平 2-306236 号、同 3-167545 号、同 4-76534 号、同 6-110146 号、同 5-273683 号等に記載されている様に粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。

【0078】

本発明に係る省銀化剤について説明する。

本発明に係る省銀化剤とは、一定の銀画像濃度を得るために必要な銀量を低減化し得る化合物をいう。

この低減化する機能の作用機構は種々考えられるが、現像銀の被覆力を向上させる機能を有する化合物が好ましい。

ここで、現像銀の被覆力とは、銀の単位量当たりの光学濃度をいう。

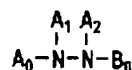
【0079】

省銀化剤としては、下記一般式〔H〕で表されるヒドラジン誘導体化合物、下記一般式(G)で表せるビニル化合物、下記一般式(P)で表される 4 級オニウム化合物等が好ましい例として挙げられる。

【0080】

【化 10】

一般式〔H〕



【0081】

【化 11】

uniform, and, as Japan Unexamined Patent Publication Showa 63- 29603 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 306236 number, same 3 - 167545, same 4 -76534, same 6 - 110,146, same in 5 - 273683 etc stated, being able to give amount fabric inside particle, it is possible also to contain.

[0078]

You explain concerning economical silver conversion agent which relates to this invention.

Economical silver conversion agent which relates to this invention the silver amount which is necessary in order to obtain fixed silver image density is the compound which reduction it can do.

action mechanism of function which this reduction is done is thought the various, but covering power of development silver compound which possesses function which improves is desirable.

Here, covering power of development silver is optical density of per unit of silver.

[0079]

As economical silver conversion agent, it is listed such as the quaternary onium compound which is displayed with vinyl compound、 below-mentioned General Formula (P ) which is displayed with hydrazine derivative compound、 below-mentioned General Formula (G ) which is displayed with below-mentioned General Formula "H " is desirable as the example where.

[0080]

[Chemical Formula 10]

[0081]

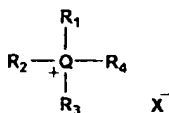
[Chemical Formula 11]



一般式(G)



一般式(P)



【0082】

一般式〔H〕において、式中、 $A_0$  はそれぞれ置換基を有してもよい脂肪族基、芳香族基、複素環基または $-G_0-D_0$  基を、 $B_0$  はブロッキング基を表し、 $A_1$ 、 $A_2$  はともに水素原子、または一方が水素原子で他方はアシル基、スルホニル基またはオキザリル基を表す。

ここで、 $G_0$  は $-\text{CO}-$  基、 $-\text{COCO}-$  基、 $-\text{CS}-$  基、 $-\text{C}(=\text{NG}_1\text{D}_1)-$  基、 $-\text{SO}-$  基、 $-\text{SO}_2-$  基または $-\text{P}(\text{O})(\text{G}_1\text{D}_1)-$  基を表し、 $G_1$  は単なる結合手、 $-\text{O}-$  基、 $-\text{S}-$  基または $-\text{N}(\text{D}_1)-$  基を表し、 $D_1$  は脂肪族基、芳香族基、複素環基または水素原子を表し、分子内に複数の $D_1$  が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。

$D_0$  は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。

好ましい  $D_0$  としては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。

【0083】

一般式〔H〕において、 $A_0$  で表される脂肪族基は、好ましくは炭素数 1~30 のものであり、特に炭素数 1~20 の直鎖、分岐または環状のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、*t*-ブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基が挙げられ、これらは更に適当な置換基（例えば、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホキシ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アシルアミノ基、ウレイド基等）で置換されていてもよい。

【0084】

一般式〔H〕において、 $A_0$  で表される芳香族基

【0082】

In General Formula "H", in Formula, as for  $A_0$  aliphatic group, aromatic group, heterocyclic group which is possible to possess substituent respectively or  $-G_0-D_0$  basis,  $B_0$  displays blocking basis, as for  $A_1$ ,  $A_2$  together hydrogen atom, or one side being hydrogen atom, as for other displays acyl group, sulfonyl group or oxalyl basis.

Here,  $G_0$   $-\text{CO}-$ ,  $-\text{COCO}-$  basis,  $-\text{cs}-$  basis,  $-\text{C}(=\text{NG}_1\text{D}_1)-$  basis,  $-\text{SO}-$  basis,  $-\text{SO}_2-$  basis or  $-\text{P}(\text{O})(\text{G}_1\text{D}_1)-$  displays basis,  $G_1$  simple bond,  $-\text{O}-$  group,  $-\text{S}-$  basis or  $-\text{N}(\text{D}_1)-$  displays basis,  $D_1$  displays the aliphatic group, aromatic group, heterocyclic group or hydrogen atom, when  $D_1$  of plural exists in intramolecular, those being same, are possible to differ.

$D_0$  displays hydrogen atom, aliphatic group, aromatic group, heterocyclic group, amino group, alkoxy group, aryloxy group, alkyl thio group, aryl thio group.

As desirable  $D_0$ , you can list hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, amino group etc.

【0083】

In General Formula "H", as for aliphatic group which is displayed with  $A_0$ , with those of preferably carbon number 1~30, alkyl group of straight chain, branched or cyclic of especially carbon number 1~20 to be desirable, be able to list for example methyl group, ethyl group, *t*-butyl group, octyl group, cyclohexyl group, benzyl group, as for these furthermore with suitable substituent (for example aryl group, alkoxy group, aryloxy group, alkyl thio group, aryl thio group, sulfoxy group, sulfonamide group, sulfamoyl group, acyl amino group, ureido group etc) optionally substitutable.

【0084】

In General Formula "H", as for aromatic group which is

は、単環または縮合環のアリール基が好ましく、例えばベンゼン環またはナフタレン環が挙げられ、 $A_0$  で表される複素環基としては、単環または縮合環で窒素、硫黄、酸素原子から選ばれる少なくとも一つのヘテロ原子を含む複素環が好ましく、例えばピロリジン環、イミダゾール環、テトラヒドロフラン環、モルホリン環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チオフェン環、フラン環が挙げられる。

$A_0$  の芳香族基、複素環基及び  $-G_0-D_0$  基は置換基を有していてもよい。

$A_0$  として、特に好ましいものはアリール基及び  $-G_0-D_0$  基である。

#### [0085]

また、一般式[H]において、 $A_0$  は耐拡散基またはハロゲン化銀吸着基を、少なくとも一つ含むことが好ましい。

耐拡散基としては、カップラー等の不動性写真用添加剤にて常用されるパラスト基が好ましく、パラスト基としては、写真的に不活性であるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基等が挙げられ、置換基部分の炭素数の合計は 8 以上であることが好ましい。

#### [0086]

一般式[H]において、ハロゲン化銀吸着促進基としては、チオ尿素、チオウレタン基、メルカプト基、チオエーテル基、チオン基、複素環基、チオアミド複素環基、メルカプト複素環基或いは特開昭 64-90439 号に記載の吸着基等が挙げられる。

#### [0087]

一般式[H]において、 $B_0$  はブロッキング基を表し、好ましくは  $-G_0-D_0$  基であり、 $G_0$  は  $-CO-$  基、 $-COCO-$  基、 $-CS-$  基、 $-C(=NG_1D_1)-$  基、 $-SO-$  基、 $-SO_2-$  基または  $-P(O)(G_1D_1)-$  基を表す。

好ましい  $G_0$  としては  $-CO-$  基、 $-COCO-$  基が挙げられ、 $G_1$  は単なる結合手、 $-O-$  基、 $-S-$  基または  $-N(D_1)-$  基を表し、 $D_1$  は脂肪族基、芳香族基、複素環基または水素原子を表し、分子内に複数の  $D_1$  が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。

$D_0$  は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、好まし

displayed with  $A_0$ , aryl group of monocycle or fused ring is desirable, you can list the for example benzene ring or naphthalene ring, heterocycle which includes heteroatom of at least one which with the monocycle or fused ring is chosen from nitrogen, sulfur, oxygen atom as heterocyclic group which is displayed with  $A_0$ , is desirable, can list for example pyrrolidine ring, imidazole ring, tetrahydrofuran ring, morpholine ring, pyridine ring, pyrimidine ring, quinoline ring, thiazole ring, benzothiazole ring, thiophene ring, furan ring.

aromatic group, heterocyclic group of  $A_0$  and  $-G_0-D_0$  as for basis optionally substituted.

As  $A_0$ , especially desirable ones aryl group and  $-G_0-D_0$  are basis.

#### [0085]

In addition,  $A_0$  at least one includes scattering resistance basis or silver halide adsorption basis, in General Formula "H", it is desirable densely.

As scattering resistance basis, ballast group which is regularly used with coupler or other immobile photograph additive is desirable, you can list alkyl group, alkenyl group, alkynyl group, alkoxy group, phenyl group, phenoxy group, alkyl phenoxy group etc which is a inactivity in photographic as ballast group, total of carbon number of substituent part is 8 or more, is desirable densely.

#### [0086]

In General Formula "H", as silver halide adsorption promoting group, you can list the adsorption basis etc which is stated in thiourea, thio urethane group, mercapto group, thioether group, thione group, heterocyclic group, thioamide heterocyclic group, mercapto heterocyclic group or Japan Unexamined Patent Publication Showa 64-90439 number.

#### [0087]

In General Formula "H",  $B_0$  displays blocking basis, in preferably  $-G_0-D_0$  basis, the  $G_0$   $-CO-$ ,  $-COCO-$  basis,  $-cs-$  basis,  $-C(=NG_1D_1)-$  basis,  $-SO-$  basis,  $-SO_2-$  basis or  $-P(O)(G_1D_1)-$  displays basis.

$-CO-$ ,  $-COCO-$  you can list basis as desirable  $G_0$ ,  $G_1$  simple bond,  $-O-$  group,  $-S-$  basis or  $-N(D_1)-$  displays basis,  $D_1$  displays the aliphatic group, aromatic group, heterocyclic group or hydrogen atom, when  $D_1$  of plural exists in intramolecular, those being same, are possible to differ.

$D_0$  displays hydrogen atom, aliphatic group, aromatic group, heterocyclic group, amino group, alkoxy group, aryloxy group, alkyl thio group, aryl thio group, can list

い D<sub>0</sub> としては水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。

A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> はともに水素原子、または一方が水素原子で他方はアシル基(アセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(メタンスルホニル基、トルエンスルホニル基等)、またはオキザリル基(エトキザリル基等)を表す。

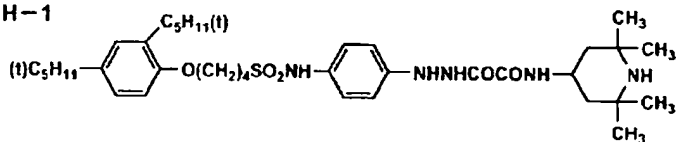
[0088]

次に一般式[H]で表される化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

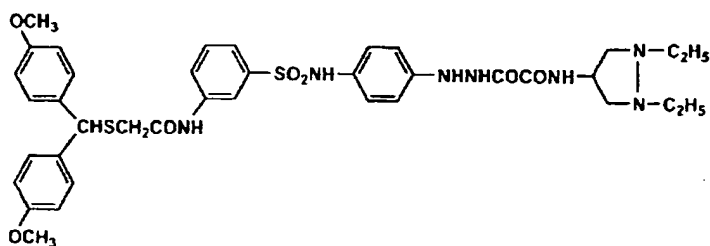
[0089]

[化 12]

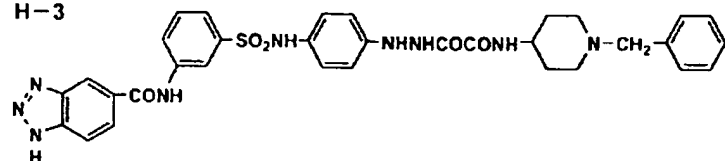
H-1



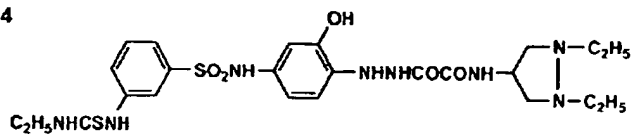
H-2



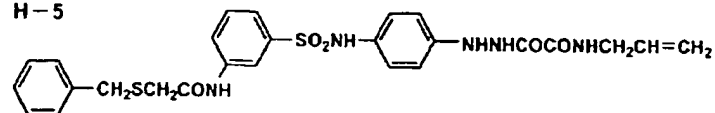
H-3



H-4



H-5



[0090]

hydrogen atom、alkyl group、alkoxy group、amino group etc as desirable D<sub>0</sub>.

As for A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> together hydrogen atom、or one side being hydrogen atom、asfor other acyl group (acetyl group、trifluoroacetyl basis and benzoyl group etc), sulfonyl group (methane sulfonyl group、toluene sulfonyl group etc), or oxalyl basic (エ jp7 キ the jp9 jp11 basis etc) isdisplayed.

[0088]

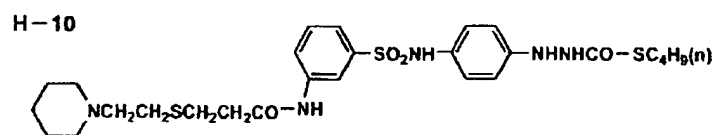
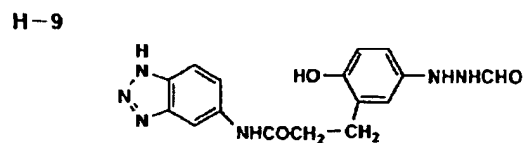
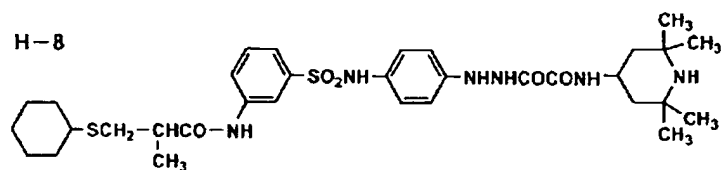
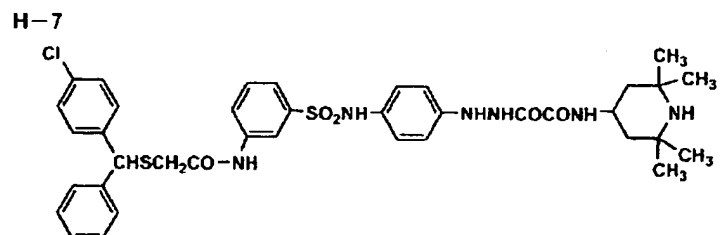
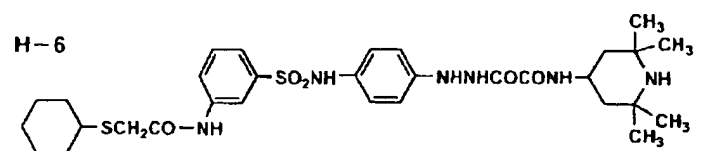
embodiment of compound which is displayed next with General Formula "H " isshown below, but it is not something which is limited in these.

[0089]

[Chemical Formula 12]

【化 13】

[Chemical Formula 13]



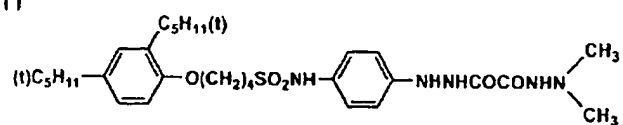
【0091】

[0091]

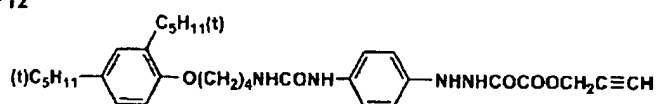
【化 14】

[Chemical Formula 14]

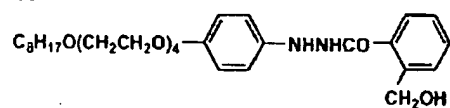
H-11



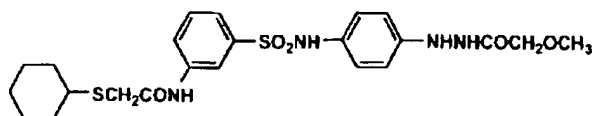
H-12



H-13



H-14



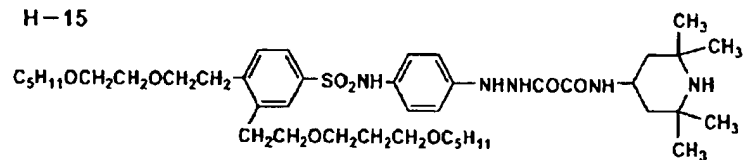
【0092】

【化 15】

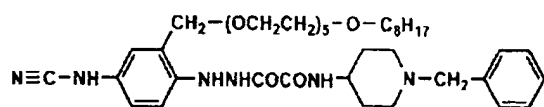
[0092]

[Chemical Formula 15]

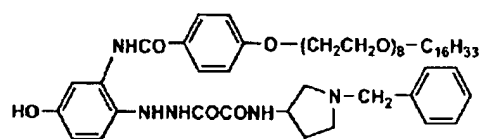
H-15



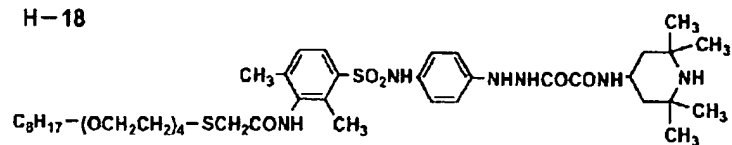
H-16



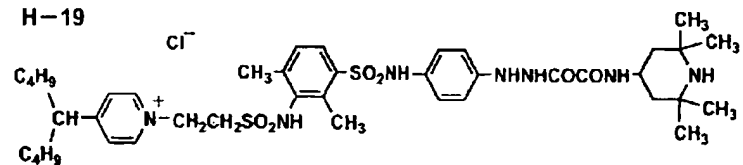
H-17



H-18



H-19



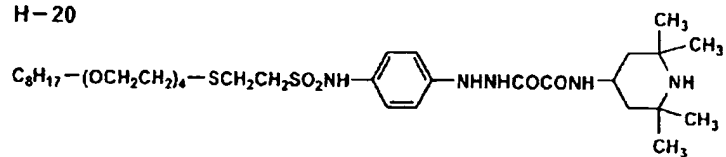
[0093]

[化 16]

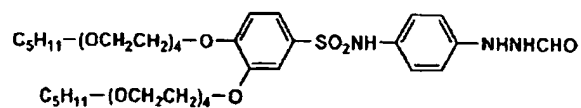
[0093]

[Chemical Formula 16]

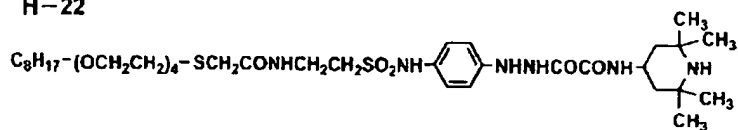
H-20



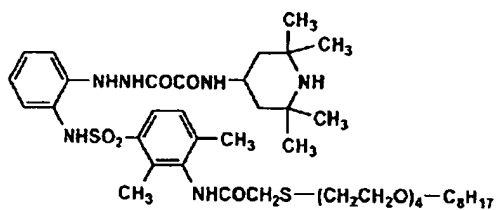
H-21



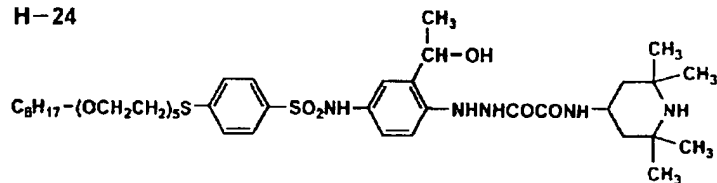
H-22



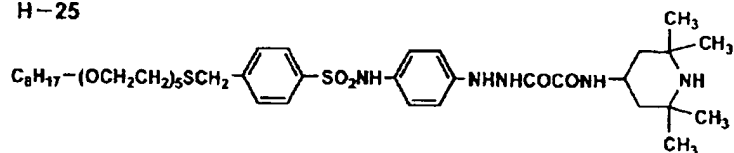
H-23



H-24



H-25



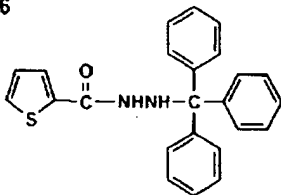
【0094】

【化 17】

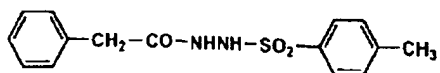
【0094】

[Chemical Formula 17]

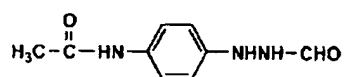
H-26



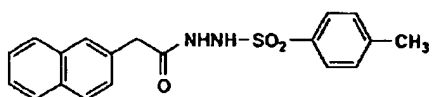
H-27



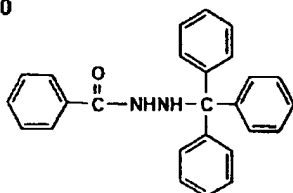
H-28



H-29



H-30



【0095】

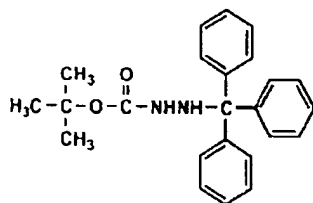
【化 18】

[0095]

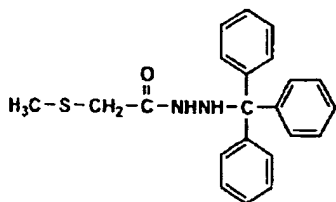
[Chemical Formula 18]



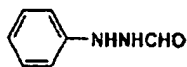
H-31



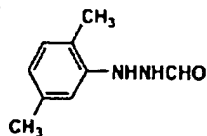
H-32



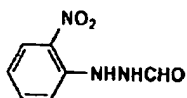
H-33



H-34



H-35



【0096】

更に好ましいヒドラジン誘導体は、下記一般式 (H-1)、(H-2)、(H-3)、(H-4)で表される。

【0097】

【化 19】

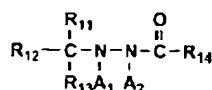
[0096]

Furthermore desirable hydrazine derivative, below-mentioned General Formula (H-1 ), (H-2 ), (H-3 ),is displayed with (H-4 ).

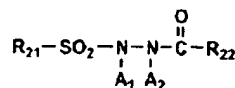
[0097]

[Chemical Formula 19]

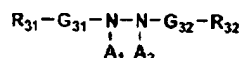
一般式(H-1)



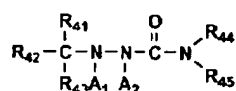
一般式(H-2)



一般式(H-3)



一般式(H-4)



【0098】

一般式(H-1)において、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$  及び  $R_{13}$  はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアリール基またはヘテロアリール基を表すが、アリール基として具体的には、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。

ヘテロアリール基として、具体的にはトリアゾール残基、イミダゾール残基、ピリジン残基、フラン残基、チオフェン残基などが挙げられる。

また、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$  及び  $R_{13}$  はそれぞれ任意の連結基を介して結合してもよい。

$R_{11}$ 、 $R_{12}$  及び  $R_{13}$  が置換基を有する場合、その置換基としては例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、ウレタン基、カルボキシ基、イミド基、アミノ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4級のアンモニウム基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、メルカプト基、(アルキルまた

[0098]

In General Formula (H-1), concretely, you can list for example phenyl, p-methylphenyl, naphthyl etc as for the  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  and  $R_{13}$  substituted or unsubstituted aryl group or heteroaryl group is displayed in the respective independence but, as aryl group.

As heteroaryl group, you can list triazole residue, imidazole residue, pyridine residue, furan residue, thiophene residue etc concretely.

In addition, through connecting group of respective option, it is possible to connect  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  and  $R_{13}$ .

When  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  and  $R_{13}$  have substituent, heterocyclic group, hydroxyl group, alkoxy group which includes nitrogen atom which for example alkyl group, alkenyl group, alkynyl group, aryl group, heterocyclic group, quaternization is done (Basis which repeatedly includes ethylene oxy group or propylene oxy group unit is included.), you can list aryloxy group, acyloxy group, acyl group, alkoxy carbonyl group, aryloxy carbonyl group and ammonium group, (alkyl, aryl, or heterocyclic ring) thio group, mercapto group, (alkyl or aryl) sulfonyl group, (alkyl or aryl) sulfinyl group, sulfo group, sulfamoyl group, acyl sulfamoyl group, (alkyl or aryl) sulfonyl ureido group, (alkyl or aryl) sulfonyl carbamoyl group, halogen atom, cyano group, nitro group, phosphoric acid amide group etc of carbamoyl group, urethane group, carboxyl group,

はアリール)スルホニル基、(アルキルまたはアリール)スルフィニル基、スルホ基、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルカルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、リン酸アミド基などが挙げられる。

$R_{11}$ 、 $R_{12}$  及び  $R_{13}$  として、好ましくはいずれもが置換もしくは無置換のフェニル基であり、より好ましくは  $R_{11}$ 、 $R_{12}$  及び  $R_{13}$  のいずれもが無置換のフェニル基である。

#### 【0099】

$R_{14}$  はヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基を表すが、ヘテロアリールオキシ基として、具体的にはピリジルオキシ基、ピリミジルオキシ基、インドリルオキシ基、ベンゾチアゾリルオキシ基、ベンズイミダゾリルオキシ基、フリルオキシ基、チエニルオキシ基、ピラゾリルオキシ基、イミダゾリルオキシ基等が挙げられる。

ヘテロアリールチオ基として、具体的にはピリジルチオ基、ピリミジルチオ基、インドリルチオ基、ベンゾチアゾリルチオ基、ベンズイミダゾリルチオ基、フリルチオ基、チエニルチオ基、ピラゾリルチオ基、イミダゾリルチオ基等が挙げられる。

$R_{14}$  として、好ましくはピリジルオキシ基、チエニルオキシ基である。

#### 【0100】

$A_1$ 、 $A_2$  はともに水素原子、または一方が水素原子で他方はアシル基(アセチル、トリフルオロアセチル、ベンゾイル等)、スルホニル基(メタンスルホニル、トルエンスルホニル等)またはオキサリル基(エトキサリル等)を表す。

好ましくは  $A_1$ 、 $A_2$  ともに水素原子の場合である。

#### 【0101】

一般式(H-2)において、 $R_{21}$  は置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表すが、アルキル基として、具体的にはメチル基、エチル基、t-ブチル基、2-オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基等が挙げられる。

アリール基及びヘテロアリール基として、具体的には、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$  及び  $R_{13}$  と同様のものが挙げられる。

また、 $R_{21}$  が置換基を有する場合の置換基の具体的な例としては、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$  及び  $R_{13}$  の置換基と

imido group、amino group、carbon amide group、sulfonamide group、ureido group、thio ureido group、sulfamoyl amino group、semicarbazide group、thiosemicarbazide group、hydrazino group、quaternary as substituent.

As  $R_{11}$ 、 $R_{12}$  and  $R_{13}$ , preferably in each case with substituted or unsubstituted phenyl group, in each case of more preferably  $R_{11}$ 、 $R_{12}$  and  $R_{13}$  is unsubstituted phenyl group.

#### 【0099】

As for  $R_{14}$  heteroaryl group, heteroaryl thio group is displayed you can list pyridyloxy group、pyrimidyl oxy group、indolyloxy group、benzo thiazolyloxy group、benzimidazolyl oxy basis and furyloxy group、thienyloxy group、pyrazolyloxy group、imidazolyloxy group etc concretely, but as heteroaryl group.

As heteroaryl thio group, you can list pyridyl thio group、pyrimidyl thio group、indolyl thio group、benzo thiazolyl thio group、benzimidazolyl thio group、furyl thio group、thienyl thio group、pyrazolyl thio group、imidazolyl thio group etc concretely.

As  $R_{14}$ , it is a preferably pyridyloxy group、thienyloxy group.

#### 【0100】

As for  $A_1$ 、 $A_2$  together hydrogen atom、or one side being hydrogen atom, as for other acyl group (acetyl、trifluoroacetyl、benzoyl etc), sulfonyl group (methane sulfonyl、toluene sulfonyl etc) or oxalyl basic (エ jp7 キ the jp9 jp11 etc) is displayed.

Both preferably  $A_1$ 、 $A_2$  in case of hydrogen atom is.

#### 【0101】

In General Formula (H-2), as for  $R_{21}$  substituted or unsubstituted alkyl group、aryl group or heteroaryl group is displayed you can list methyl group、ethyl group、t-butyl group、2-octyl group、cyclohexyl group、benzyl group、diphenylmethyl group etc concretely, but as alkyl group.

As aryl group and heteroaryl group, concretely, you can list those which are similar to  $R_{11}$ 、 $R_{12}$  and  $R_{13}$ .

In addition, you can list those which are similar to substituent of the  $R_{11}$ 、 $R_{12}$  and  $R_{13}$  as concrete example of substituent

同様のものが挙げられる。

R<sub>21</sub> として好ましくはアリール基またはヘテロアール基であり、特に好ましくは置換もしくは無置換のフェニル基である。

【0102】

R<sub>22</sub> は水素、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロアリールアミノ基を表すが、アルキルアミノ基として、具体的にはメチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチルアミノ基等が挙げられる。

アリールアミノ基としてはアニリノ基、ヘテロアリール基としてはチアゾリルアミノ基、ベンズイミダゾリルアミノ基、ベンズチアゾリルアミノ基等が挙げられる。

R<sub>22</sub> として、好ましくはジメチルアミノ基またはジエチルアミノ基である。

A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> は一般式(H-1)で記載した A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> と同様である。

【0103】

一般式(H-3)において、R<sub>31</sub>、R<sub>32</sub> は一価の置換基を表すが、一価の置換基としては、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub> 及び R<sub>13</sub> の置換基として挙げられた、基が挙げられるが、好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アミノ基が挙げられる。

更に好ましくはアリール基またはアルコキシ基である。

特に好ましいのは、R<sub>31</sub> と R<sub>32</sub> の少なくとも一つが tert-ブトキシ基であるものであり、別の好ましい構造は、R<sub>31</sub> がフェニル基のとき、R<sub>32</sub> が tert-ブトキシ基である。

【0104】

G<sub>31</sub>、G<sub>32</sub> は-CO-基、-COCO-基、-C(=S)-、スルホニル基、スルホキシ基、-P(=O)R<sub>33</sub>-基またはイミノメチレン基を表し、R<sub>33</sub> はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、アミノ基を表す。

但し、G<sub>31</sub> がスルホニル基のとき、G<sub>32</sub> はカルボニル基ではない。

G<sub>31</sub>、G<sub>32</sub> として、好ましくは-CO-基、-COCO-基、スルホニル基または-CS-であり、より好ましくは互いに-CO-基または互いにスルホニル基である。

when R<sub>21</sub> has the substituent.

With preferably aryl group or heteroaryl group, it is a particularly preferably substituted or unsubstituted phenyl group as R<sub>21</sub>.

[0102]

As for R<sub>22</sub> hydrogen, alkyl amino group, aryl amino group, heteroaryl amino group is displayed you can list methylamino group, ethylamino group, propyl amino group, butyl amino group, dimethylamino group, diethyl aminobase and ethyl methylamino group etc concretely, but as alkyl amino group.

You can list thiazolyl amino group, benzimidazolyl amino group, benz thiazolyl amino group etc as anilino group, heteroaryl group as aryl amino group.

As R<sub>22</sub>, it is a preferably dimethylamino group or diethylamino group.

A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> is similar to A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> which is stated with General Formula (H-1).

[0103]

In General Formula (H-3), as for R<sub>31</sub>、R<sub>32</sub> substituent of monovalent is displayed, but as substituent of monovalent, it was listed you can list basis, as substituent of R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub> and R<sub>13</sub>, but you can list preferably, alkyl group, aryl group, heteroaryl group, alkoxy group, amino group.

Furthermore it is a preferably aryl group or a alkoxy group.

As for especially being desirable, being something where at least one of R<sub>31</sub> and R<sub>32</sub> is t- butoxy group, as for another desirable structure, when R<sub>31</sub> is phenyl group, R<sub>32</sub> is t- butoxy group.

[0104]

G<sub>31</sub>、G<sub>32</sub> -CO-, -COCO- basis, -C(=S)-, displays sulfonyl group, sulfoxy group, -P(=O) R<sub>33</sub>- basis or imino methylene group, R<sub>33</sub> displays alkyl group, alkenyl group, alkynyl group, aryl group, alkoxy group, alkenyl oxy group, alkynyl oxy group, aryloxy group, amino group.

However, when G<sub>31</sub> is sulfonyl group, G<sub>32</sub> is not carbonyl group.

As G<sub>31</sub>、G<sub>32</sub>, preferably-CO- basis, -COCO- basis and sulfonyl group or with -cs-, more preferably -CO- basis or it is a sulfonyl group mutually mutually.

A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> は一般式(H-1)で記載した A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> と同様である。

【0105】

一般式(H-4)において、R<sub>41</sub>、R<sub>42</sub>およびR<sub>43</sub>は、一般式(H-1)における R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub> および R<sub>13</sub> と同義である。

R<sub>41</sub>、R<sub>42</sub> および R<sub>43</sub> として好ましくはいずれもが置換もしくは無置換のフェニル基であり、より好ましくはR<sub>41</sub>、R<sub>42</sub> 及びR<sub>43</sub>のいずれもが無置換のフェニル基である。

R<sub>44</sub>、R<sub>45</sub> は無置換または置換アルキル基を表すが、具体的な例としてはメチル基、エチル基、t-ブチル基、2-オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基等が挙げられる。

R<sub>44</sub>、R<sub>45</sub> として好ましくは互いにエチル基である。

A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> は一般式(H-1)で記載した A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> と同様である。

【0106】

以下に、本発明の一般式(H-1)~(H-4)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0107】

【化 20】

A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> is similar to A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> which is stated with General Formula (H-1 ).

[0105]

In General Formula (H-4 ), as for R<sub>41</sub>、R<sub>42</sub> and R<sub>43</sub>, R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub> and the R<sub>13</sub> in General Formula (H-1 ) and it is synonymous.

preferably in each case with substituted or unsubstituted phenyl group , in each case of more preferably R<sub>41</sub>、R<sub>42</sub> and the R<sub>43</sub> is unsubstituted phenyl group as R<sub>41</sub>、R<sub>42</sub> and R<sub>43</sub>.

As for R<sub>44</sub>、R<sub>45</sub> unsubstituted or substituted alkyl group is displayed you can list the methyl group、ethyl group、t-butyl group、2- octyl group、cyclohexyl group、benzyl group、diphenylmethyl group etc, but as concrete example.

preferably it is a ethyl group mutually as R<sub>44</sub>、R<sub>45</sub>.

A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> is similar to A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> which is stated with General Formula (H-1 ).

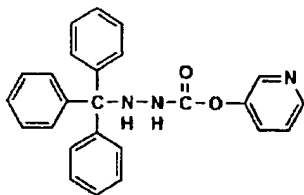
[0106]

Below, General Formula of this invention (H-1 ) - embodiment of compound which is displayed with (H-4 ) is listed, but this invention is not something which is limited in these.

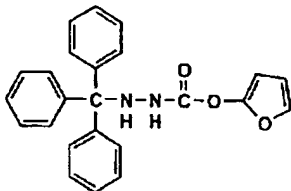
[0107]

[Chemical Formula 20]

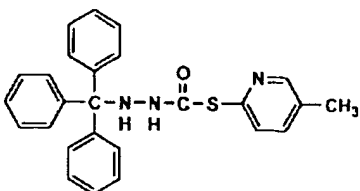
H-1-1



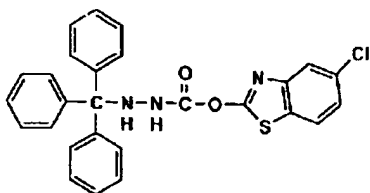
H-1-2



H-1-3



H-1-4



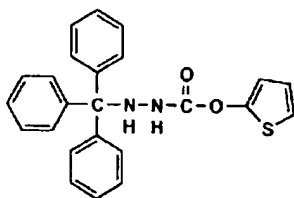
【0108】

【化 21】

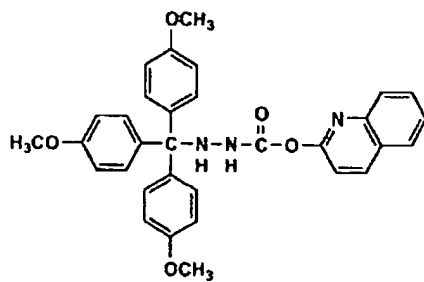
[0108]

[Chemical Formula 21]

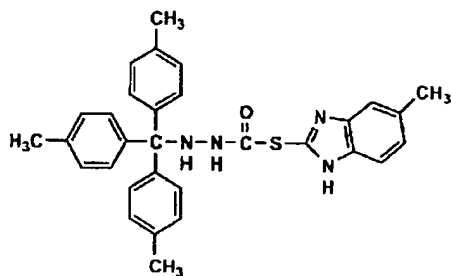
H-1-5



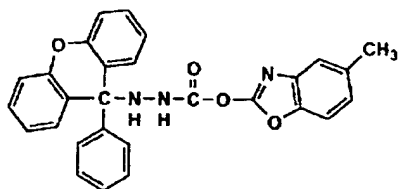
H-1-6



H-1-7



H-1-8



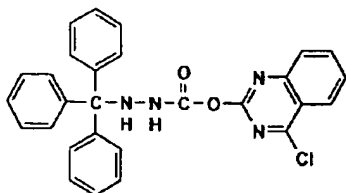
[0109]

【化 22】

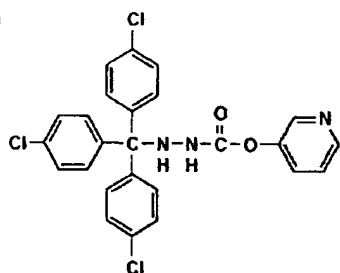
[0109]

[Chemical Formula 22]

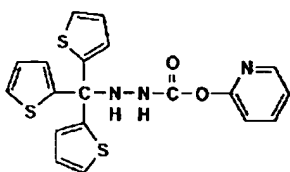
H-1-9



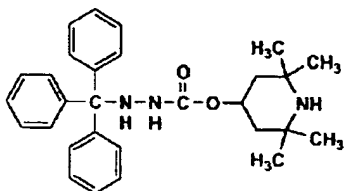
H-1-10



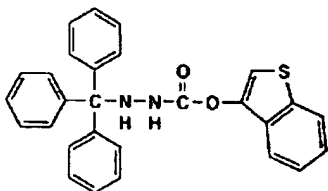
H-1-11



H-1-12



H-1-13



【0110】

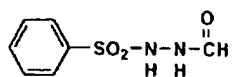
【化 23】

[0110]

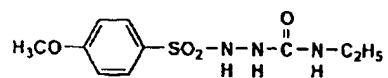
[Chemical Formula 23]



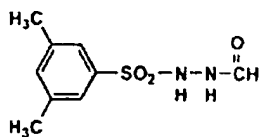
H-2-1



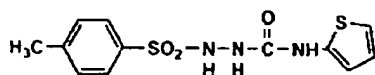
H-2-2



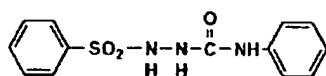
H-2-3



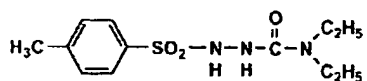
H-2-4



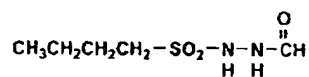
H-2-5



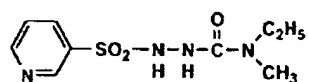
H-2-6



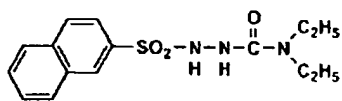
H-2-7



H-2-8



H-2-9



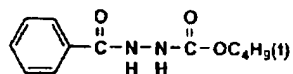
[0111]

【化 24】

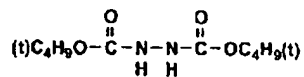
[0111]

[Chemical Formula 24]

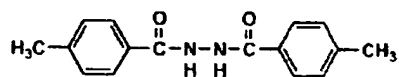
H-3-1



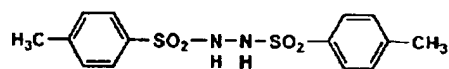
H-3-2



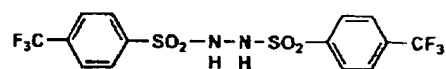
H-3-3



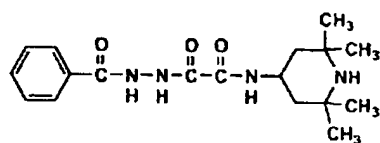
H-3-4



H-3-5



H-3-6



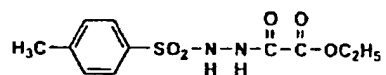
【0112】

【化 25】

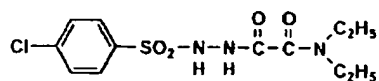
[0112]

[Chemical Formula 25]

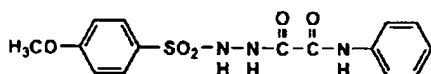
H-3-7



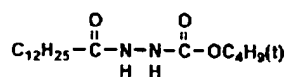
H-3-8



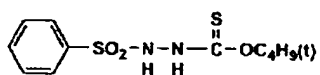
H-3-9



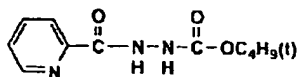
H-3-10



H-3-11



H-3-12



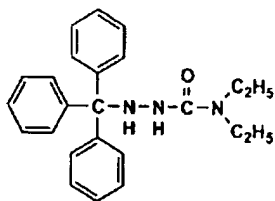
【0113】

【化 26】

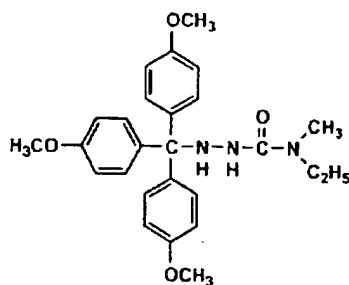
【0113】

【Chemical Formula 26】

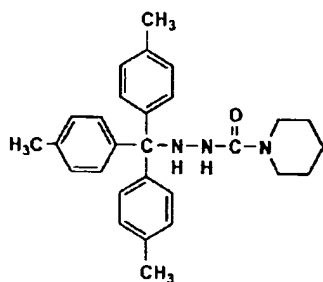
H-4-1



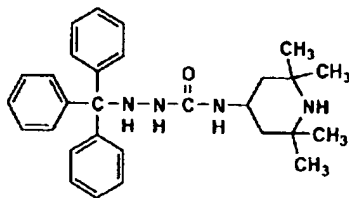
H-4-2



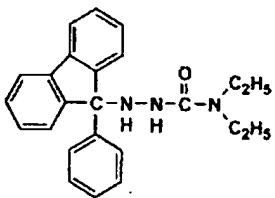
H-4-3



H-4-4



H-4-5



[0114]

これら本発明の一般式(H-1)~(H-4)で表される化合物は、公知の方法により容易に合成することができる。

例えば、米国特許第 5,464,738 号、同 5,496,695 号を参考にして合成することができる。

[0115]

その他に好ましく用いることのできるヒドラジン誘導体は、米国特許第 5,545,505 号カラム 11~20 に記載の化合物 H-1~H-29、米国特許第 5,464,738 号カラム 9~11 に記載の化合物 1~12 である。

これらのヒドラジン誘導体は公知の方法で合成することができる。

[0116]

一般式(G)において、X と R はシスの形で表示し

[0114]

General Formula of these this invention (H-1 ) - it can synthesize compound which is displayed with (H-4 ), easily with known method .

for example U.S. Patent 5,464,738 number, it can synthesize same 5,496,695 in reference.

[0115]

In addition hydrazine derivative which can use desirably is compound 1~12 which is stated in compound H-1~H-29, U.S. Patent 5,464,738 number column 9~11 which is stated in U.S. Patent 5,545,505 number column 11~20 .

It can synthesize these hydrazine derivative with known method.

[0116]

In General Formula (G ), X and R are indicated in form of cis,

であるが、X と R がトランスの形も一般式(G)に含まれる。

この事は具体的化合物の構造表示においても同様である。

【0117】

一般式(G)において、X は電子吸引性基を表し、W は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アシル基、チオアシル基、オキサリル基、オキシオキサリル基、チオオキサリル基、オキサモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルフィニル基、チオスルフィニル基、スルファモイル基、オキシスルフィニル基、チオスルフィニル基、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ基、N-カルボニルイミノ基、N-スルホニルイミノ基、ジシアノエチレン基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ピリリウム基、インモニウム基を表す。

【0118】

R はハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アミノカルボニルオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルケニルチオ基、アシルチオ基、アルコキシカルボニルチオ基、アミノカルボニルチオ基、ヒドロキシル基またはメルカプト基の有機または無機の塩(例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、銀塩等)、アミノ基、アルキルアミノ基、環状アミノ基(例えば、ピロリジノ基)、アシルアミノ基、オキシカルボニルアミノ基、ヘテロ環基(5-6 員の含窒素ヘテロ環、例えばベンツトリアゾリル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基等)、ウレイド基、スルホンアミド基を表す。

X と W、X と R は、それぞれ互いに結合して環状構造を形成してもよい。

X と W が形成する環としては、例えばピラゾロン、ピラゾリジノン、シクロペンタンジオン、 $\beta$ -ケトラクトン、 $\beta$ -ケトラクタム等が挙げられる。

【0119】

一般式(G)について更に説明すると、X の表す電子吸引性基とは、置換基定数  $\sigma_p$  が正の値をとりうる置換基のことである。

but X and R shape of transformer are included in General Formula (G).

This is similar at time of structure indicating of concrete compound.

【0117】

In General Formula (G), X displays electron withdrawing group, W displays hydrogen atom, alkyl group, alkenyl group, alkynyl group, aryl group, heterocyclic group, halogen atom, acyl group, thio acyl group, oxalyl group, oxy oxalyl group, thio oxalyl group, oxamoyl group, oxycarbonyl group, thiocarbonyl group, carbamoyl group, thio carbamoyl group, sulfinyl group, sulfinyl group, oxy sulfinyl group, thio sulfinyl group, sulfamoyl group, oxy sulfinyl group, thio sulfinyl group, silyl group, phosphonyl group, nitro group, imino group, N-carbonyl imino group, N-sulfonyl imino group, di cyano ethylene group, ammonium group, sulfonium group, phosphonium group, pyrylium basis and imonium basis.

【0118】

R salt of organic or inorganic of halogen atom, hydroxyl group, alkoxy group, aryloxy group, heterocyclic ring oxy group, alkenyl oxy group, acyloxy group, alkoxy carbonyl oxy group, amino carbonyl oxy group, mercapto group, alkyl thio group, aryl thio group, heterocyclic ring thio group, alkenyl thio group, acyl thio group, alkoxy carbonyl thio group, amino carbonyl thio group, hydroxyl group or mercapto group (for example sodium salt, potassium salt, silver salt etc), the amino group, alkyl amino group, cyclic amino group (for example pyrrolidino group), acyl amino group, oxycarbonyl amino group, heterocyclic group (5 - 6 -member nitrogen-containing heterocyclic ring, for example benzotriazolyl group, imidazolyl group, triazolyl group, tetrazolyl group etc), displays ureido group, sulfonamide group.

X and W, X and R, connecting respectively mutually, may form ring structure.

for example pyrazolone, pyrazolidinone, cyclopentane dione,  $\beta$ -keto lactone, you can list the  $\beta$ -keto lactam etc as ring which X and W form.

【0119】

When furthermore you explain concerning General Formula (G), electron withdrawing group which X is displayed is substituent where substituent constant  $\sigma_p$  can take positive number.

具体的には、置換アルキル基(ハロゲン置換アルキル等)、置換アルケニル基(シアノビニル等)、置換・未置換のアルキニル基(トリフルオロメチルアセチレニル、シアノアセチレニル等)、置換アリール基(シアノフェニル等)、置換・未置換のヘテロ環基(ピリジル、トリアジニル、ベンゾオキサゾリル等)、ハロゲン原子、シアノ基、アシル基(アセチル、トリフルオロアセチル、ホルミル等)、チオアセチル基(チオアセチル、チオホルミル等)、オキサリル基(メチルオキサリル等)、オキシオキサリル基(エトキサリル等)、チオオキサリル基(エチルチオオキサリル等)、オキサモイル基(メチルオキサモイル等)、オキシカルボニル基(エトキシカルボニル等)、カルボキシ基、チオカルボニル基(エチルチオカルボニル等)、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基(エトキシスルホニル等)、チオスルホニル基(エチルチオスルホニル等)、スルファモイル基、オキシスルフィニル基(メトキシスルフィニル等)、チオスルフィニル基(メチルチオスルフィニル等)、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ基、N-カルボニルイミノ基(N-アセチルイミノ等)、N-スルホニルイミノ基(N-メタンスルホニルイミノ等)、ジシアノエチレン基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ピリリウム基、インモニウム基が挙げられるが、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、インモニウム基等が環を形成したヘテロ環状のものも含まれる。

$\sigma_p$  値として 0.30 以上の置換基が特に好ましい。

#### [0120]

W として表されるアルキル基としては、メチル、エチル、トリフルオロメチル等が、アルケニル基としてはビニル、ハロゲン置換ビニル、シアノビニル等が、アルキニル基としてはアセチレニル、シアノアセチレニル等が、アリール基としてはニトロフェニル、シアノフェニル、ペンタフルオロフェニル等が、ヘテロ環基としてはピリジル、ピリミジル、トリアジニル、スクシンイミド、テトラゾリル、トリアゾリル、イミダゾリル、ベンゾオキサゾリル等が挙げられる。

W としては  $\sigma_p$  値が正の電子吸引性基が好ましく、更にはその値が 0.30 以上のものが好ましい。

#### [0121]

上記 R の置換基の内、好ましくはヒドロキシル基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基またはメルカ

Concrete, substituted alkyl group (halogen substituted alkyl etc), substituted alkenyl group (cyano vinyl etc), alkynyl group of substitution\*unsubstituted (trifluoromethyl acetylenyl, cyano acetylenyl etc), substituted aryl group (cyanophenyl etc), heterocyclic group of substitution\*unsubstituted (pyridyl, triazinyl, benzo oxazolyl etc), the halogen atom, cyano group, acyl group (acetyl, trifluoroacetyl, formyl etc), thioacetyl group (thioacetyl, thioformyl etc), oxalyl group (methyl oxalyl etc), oxy oxalyl group (エ jp7 キサ jp9 jp11 etc), thio oxalyl group (ethyl thio oxalyl etc), the oxa ー yl group (methyl oxa ー yl etc), oxycarbonyl group (ethoxy carbonyl etc), carboxyl group, thiocarbonyl group (ethyl thiocarbonyl etc), carbamoyl group, thio carbamoyl group, sulfonyl group, sulfinyl group, oxy sulfonyl group (ethoxy sulfonyl etc), thio sulfonyl group (ethyl thio sulfonyl etc), sulfamoyl group, oxy sulfinyl group (methoxy sulfinyl etc), thio sulfinyl group (methylthio sulfinyl etc), ス jp11 フィナモ yl group, phosphoryl group, nitro group, imino group, N- carbonyl imino group (N- acetyl imino etc), N- sulfonyl imino group (N- methane sulfonyl imino etc), you can list di cyano ethylene group, ammonium group, sulfonium group, phosphonium group, pyrylium basis and imonium basis, but also those of heterocyclic ring condition where ammonium group, sulfonium group, phosphonium group, imonium basis etc formed ring are included.

substituent of 0.30 or greater especially is desirable as the  $\sigma_p$  value.

#### [0120]

As W as alkyl group which is displayed, pyridyl, pyrimidyl, triazinyl, succinimide, tetrazolyl, triazolyl, imidazolyl, benzo oxazolyl etc you can list nitrophenyl, cyanophenyl, pentafluorophenyl etc, as heterocyclic group methyl, ethyl, trifluoromethyl etc, as alkenyl group vinyl, halogen substituted vinyl, cyano vinyl etc, as alkynyl group acetylenyl, cyano acetylenyl etc, as aryl group.

The  $\sigma_p$  value positive electron withdrawing group is desirable as W, furthermore the value those of 0.30 or greater is desirable.

#### [0121]

Among substituent of above-mentioned R, you can list salt, heterocyclic group of organic or inorganic of preferably hydroxyl group, mercapto group, alkoxy group, alkyl

プト基の有機または無機の塩、ヘテロ環基が挙げられ、更に好ましくはヒドロキシル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基またはメルカプト基の有機または無機の塩、ヘテロ環基が挙げられ、特に好ましくはヒドロキシル基、ヒドロキシル基またはメルカプト基の有機または無機の塩が挙げられる。

[0122]

また上記 X 及び W の置換基の内、置換基中にチオエーテル結合を有するものが好ましい。



[0123]

次に一般式(G)で表される化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

[0124]

[化 27]



X \ W	-COCH <sub>3</sub>	-COCF <sub>3</sub>	-CO- 	-CHO	-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1-1	2-1	3-1	4-1	5-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1-2	2-2	3-2	4-2	5-2
-COCF <sub>3</sub>	1-3	2-3	3-3	4-3	5-3
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1-4	2-4	3-4	4-4	5-4
-CHO	1-5	-	3-5	4-5	5-5
-COCH <sub>3</sub>	1-6	-	3-6	-	5-6
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	-	-	3-7	-	5-7
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1-7	2-5	3-8	4-6	5-8
	1-8	2-6	3-9	4-7	5-9
-COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	1-9	2-7	3-10	4-8	5-10
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	1-10	2-8	3-11	4-9	5-11
-COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	1-11	2-9	3-12	4-10	5-12

[0125]

thio group, halogen atom, hydroxyl group or mercapto group, furthermore can list salt, heterocyclic group of organic or inorganic of preferably hydroxyl group, alkoxy group, hydroxyl group or mercapto group, can list salt of the organic or inorganic of particularly preferably hydroxyl group, hydroxyl group or mercapto group.

[0122]

In addition those which possess thioether bond in above-mentioned X and among substituent of W and in substituent are desirable.

[0123]

embodiment of compound which is displayed next with General Formula (G) is shown below, but it is not something which is limited in these.

[0124]



[Chemical Formula 27]

[0125]

【化 28】

[Chemical Formula 28]



$\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{W} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\    \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	-COCOCH <sub>3</sub>	-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-COCOSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-1	7-1	8-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-2	7-2	8-2
-COCH <sub>3</sub>	6-3	-	8-3
-COCF <sub>3</sub>	6-4	-	8-4
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6-5	7-3	8-5
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	6-6	7-4	8-6
-CHO	6-7	-	8-7
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	6-8	-	8-8
	6-9	7-5	8-9
-COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	6-10	7-6	8-10
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	6-11	7-7	8-11
-COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	6-12	7-8	8-12
-SO <sub>2</sub> - 	6-13	7-9	-

【0126】



[0126]

【化 29】

[Chemical Formula 29]





$\begin{array}{c} \text{W} \\ \text{X} \end{array}$	$-\text{COCONHC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	$-\text{COSC}_2\text{H}_5$
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	9-1	10-1	11-1	12-1
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$	9-2	10-2	-	12-2
$-\text{COCH}_3$	-	10-3	-	12-3
$-\text{COCF}_3$	-	10-4	-	12-4
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	9-3	10-5	11-2	12-5
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	9-4	10-6	11-3	12-6
$-\text{CHO}$	-	10-7	-	12-7
$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$	-	10-8	-	12-8
	9-5	10-9	11-4	12-9
$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	9-6	10-10	11-5	12-10
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	9-7	10-11	11-6	12-11
$-\text{COCONHC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	9-8	10-12	-	12-12
$-\text{SO}_2$ 	-	-	11-7	-




【0127】

【化 30】

[0127]

[Chemical Formula 30]



$\begin{array}{c} \text{X} \\ \text{W} \end{array}$	$-\text{CONH}-$ 	$-\text{CSNH}-$ 	$-\text{SO}_2\text{CH}_3$
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	13-1	14-1	15-1
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$	13-2	14-2	15-2
$-\text{COCH}_3$	13-3	14-3	-
$-\text{COCF}_3$	13-4	14-4	-
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	13-5	14-5	15-3
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	13-6	14-6	15-4
$-\text{CHO}$	13-7	14-7	-
$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$	13-8	14-8	-
	13-9	14-9	15-5
$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	13-10	14-10	15-6
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	13-11	14-11	15-7
$-\text{COCONHC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	13-12	14-12	15-8

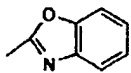
[0128]

[化 31]

[0128]

[Chemical Formula 31]



$\begin{array}{c} \text{W} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$	$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	$-\text{SOCH}_3$	$-\text{SO}_2\text{OCH}_3$	$-\text{SO}_2\text{SCH}_3$	$-\text{SO}_2\text{NH}_2$
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	—	17-1	18-1	19-1	20-1
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$	—	17-2	18-2	19-2	20-2
$-\text{COCH}_3$	—	17-3	18-3	19-3	20-3
$-\text{COCF}_3$	—	17-4	18-4	19-4	20-4
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	—	17-5	18-5	19-5	20-5
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	—	17-6	18-6	19-6	20-6
$-\text{CHO}$	—	17-7	18-7	19-7	20-7
$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$	—	17-8	18-8	19-8	20-8
	16-1	17-9	18-9	19-9	20-9
$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	—	17-10	18-10	19-10	20-10
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	—	17-11	18-11	19-11	20-11
$-\text{COCONHC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	16-2	17-12	18-12	19-12	20-12


[0129]

[化 32]

[0129]

[Chemical Formula 32]



$\begin{array}{c} \text{X} \\ \text{W} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{NHCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$-\text{NO}_2$
$-\text{COOC}_2\text{F}_4\text{H}$	21-1	22-1	23-1	24-1	25-1
$-\text{COCOOCH}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{H}$	21-2	22-2	23-2	24-2	25-2
$-\text{COCH}_3$	21-3	22-3	23-3	24-3	25-3
$-\text{COCF}_3$	21-4	22-4	23-4	24-4	25-4
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	21-5	22-5	23-5	24-5	25-5
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	21-6	22-6	23-6	24-6	25-6
$-\text{CHO}$	21-7	22-7	23-7	24-7	25-7
$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$	21-8	22-8	23-8	24-8	25-8
	21-9	22-9	23-9	24-9	25-9
$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	21-10	22-10	23-10	24-10	25-10
$-\text{COCOOCH}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	21-11	22-11	23-11	24-11	25-11
$-\text{COCONHC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	21-12	22-12	23-12	24-12	25-12






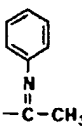
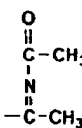

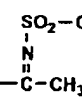
【0130】

[0130]

【化 33】

[Chemical Formula 33]



X \ W					
	$\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{N}=\text{C}-\text{H}$	$\text{N}=\text{C}-\text{CF}_3$	$\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	26-1	27-1	28-1	29-1	30-1
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$	26-2	27-2	28-2	29-2	30-2
$-\text{COCH}_3$	26-3	27-3	28-3	29-3	30-3
$-\text{COCF}_3$	26-4	27-4	28-4	29-4	30-4
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	26-5	27-5	28-5	29-5	30-5
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	26-6	27-6	28-6	29-6	30-6
$-\text{CHO}$	26-7	27-7	28-7	29-7	30-7
	26-8	27-8	28-8	29-8	30-8
	—	27-9	28-9	29-9	30-9
	—	—	28-10	29-10	30-10
	—	—	—	29-11	30-11

[0131]

[化 34]

[0131]

[Chemical Formula 34]



X \ W	W	$\text{SO}_2\text{-CF}_3$	$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{H}$	$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{CF}_3$	$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{CN}$
		$\text{N}=\text{C}-\text{H}$	$\text{N}=\text{C}-\text{H}$	$\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{N}=\text{C}-\text{CF}_3$	$\text{N}=\text{C}-\text{CN}$
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$		31-1	32-1	33-1	34-1	35-1
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$		31-2	32-2	33-2	34-2	35-2
$-\text{COCH}_3$		31-3	32-3	33-3	34-3	35-3
$-\text{COCF}_3$		31-4	32-4	33-4	34-4	35-4
$-\text{CHO}$		31-5	32-5	33-5	34-5	35-5
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$		31-6	32-6	33-6	34-6	35-6
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$		31-7	32-7	33-7	34-7	35-7
$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{H}$		31-8	32-8	33-8	34-8	35-8
$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{CH}_3$		31-9	-	33-9	34-9	35-9
$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{CF}_3$		31-10	-	-	34-10	35-10
$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{CN}$		31-11	-	-	-	35-11

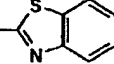
[0132]

[化 35]

[0132]

[Chemical Formula 35]



$\begin{array}{c} \text{W} \\ \text{X} \end{array}$	$-\text{CF}_3$	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	36-1	37-1	38-1	39-1	40-1
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$	36-2	37-2	38-2	39-2	40-2
$-\text{COCF}_3$	36-3	37-3	38-3	39-3	40-3
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	36-4	37-4	38-4	39-4	40-4
$-\text{COCH}_3$	36-5	37-5	38-5	39-5	40-5
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	36-6	37-6	38-6	39-6	40-6
$-\text{CHO}$	36-7	37-7	38-7	39-7	40-7
$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$	36-8	37-8	38-8	39-8	40-8
	36-9	37-9	38-9	39-9	40-9
$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	36-10	37-10	38-10	39-10	40-10
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	36-11	37-11	38-11	39-11	40-11
$-\text{COCONHC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	36-12	37-12	38-12	39-12	40-12

【0133】

【化 36】

[0133]

[Chemical Formula 36]

X \ W				Cl	H
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	41-1	42-1	43-1	44-1	45-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	41-2	42-2	43-2	44-2	45-2
-COCH <sub>3</sub>	41-3	42-3	—	44-3	45-3
-COCF <sub>3</sub>	41-4	42-4	—	44-4	45-4
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	41-5	42-5	43-3	44-5	45-5
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	41-6	—	43-4	44-6	45-6
-CHO	41-7	42-6	—	44-7	45-7
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	41-8	42-7	—	44-8	45-8
	41-9	42-8	43-5	44-9	45-9
-COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	41-10	42-9	43-6	44-10	45-10
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	41-11	42-10	43-7	44-11	45-11
-COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	41-12	42-11	43-8	44-12	45-12

[0134]

[化 37]

[0134]

[Chemical Formula 37]






X \ W					
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46-1	47-1	48-1	49-1	50-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46-2	47-2	48-2	49-2	50-2
-COCH <sub>3</sub>	46-3	47-3	48-3	49-3	50-3
-COCF <sub>3</sub>	46-4	47-4	48-4	49-4	50-4
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	46-5	47-5	48-5	49-5	50-5
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	46-6	47-6	48-6	49-6	50-6
-CHO	46-7	47-7	48-7	49-7	50-7
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	46-8	47-8	48-8	49-8	50-8
	46-9	47-9	48-9	49-9	50-9
-COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	46-10	47-10	48-10	49-10	50-10
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	46-11	47-11	48-11	49-11	50-11
-COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	46-12	47-12	48-12	49-12	50-12

[0135]

[化 38]

[0135]

[Chemical Formula 38]

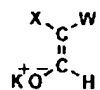
$\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{W} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}^+ \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{Cl}^-$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}^+ \quad \text{N}^+ \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{Cl}^-$
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	51-1	52-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	51-2	52-2
-COCH <sub>3</sub>	51-3	52-3
-COCCl <sub>3</sub>	51-4	52-4
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	51-5	52-5
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	51-6	52-6
-CHO	51-7	52-7
-COCH <sub>2</sub> S- 	51-8	52-8
- 	51-9	52-9
-COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	51-10	52-10
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	51-11	52-11
-COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S- 	51-12	52-12

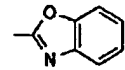
[0136]

[化 39]

[0136]

[Chemical Formula 39]



$\begin{array}{c} \text{X} \\ \text{W} \end{array}$	-COCH <sub>3</sub>	-COCF <sub>3</sub>	-CHO	-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	53-1	54-1	55-1	56-1	57-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	53-2	54-2	55-2	56-2	57-2
-COCH <sub>3</sub>	53-3	54-3	55-3	56-3	57-3
-COCF <sub>3</sub>	-	54-4	55-4	56-4	57-4
-CHO	-	-	55-5	56-5	57-5
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-	-	-	56-6	57-6
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	53-4	54-5	55-6	56-7	57-7
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	-	-	-	56-8	-
	53-5	54-6	55-7	56-9	57-8
-COCOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	53-6	54-7	55-8	56-10	57-9
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	53-7	54-8	55-9	56-11	57-10
-COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	53-8	54-9	55-10	56-12	57-11

[0137]

[化 40]

[0137]

[Chemical Formula 40]

X \ W	$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{SO}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NC}-\text{C}-\text{CN} \\   \\ \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	58-1	59-1	60-1	61-1	62-1
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$	58-2	59-2	60-2	61-2	62-2
$-\text{COCH}_3$	—	59-3	60-3	61-3	—
$-\text{COCF}_3$	—	59-4	60-4	61-4	—
$-\text{CHO}$	—	59-5	60-5	61-5	—
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	—	59-6	60-6	61-6	—
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	58-3	59-7	60-7	61-7	62-3
$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$	58-4	59-8	60-8	61-8	—
	58-5	59-9	60-9	61-9	62-4
$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	58-6	59-10	60-10	61-10	62-5
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	58-7	59-11	60-11	61-11	62-6
$-\text{COCONHC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	58-8	59-12	60-12	61-12	62-7

[0138]

[0138]

[化 41]

[Chemical Formula 41]

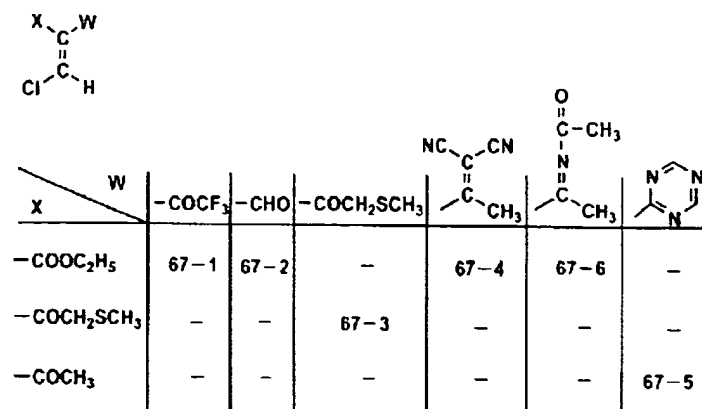
X \ W	$-\text{COCCl}_3$	$-\text{COC}_2\text{F}_4\text{H}$	$-\text{CHO}$	$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$
$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	63-1	64-1	65-1	66-1
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	63-2	64-2	65-2	66-2
$-\text{COCF}_3$	63-3	64-3	65-3	66-3
$-\text{CHO}$	63-4	64-4	65-4	66-4
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	63-5	64-5	65-5	66-5
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	63-6	64-6	65-6	66-6
$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$	63-7	64-7	65-7	66-7

[0139]

[0139]

[化 42]

[Chemical Formula 42]

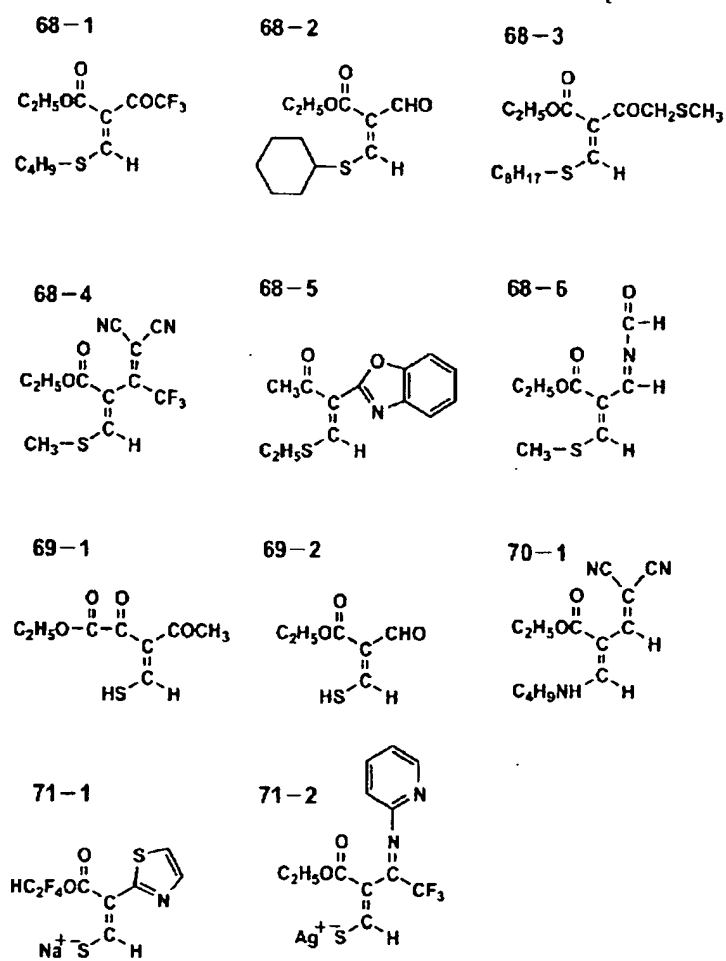


[0140]

[0140]

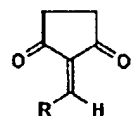
[化 43]

[Chemical Formula 43]



[0141]

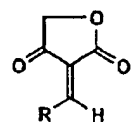
[化 44]



R:    -OH            72-1  
      -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>       72-4  
      -SCH<sub>3</sub>        72-7

[0142]

[化 45]



R:    -OH            72-2  
      -O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>        72-3  
      -OCH<sub>3</sub>        72-5  
      -O<sup>-</sup>Ag<sup>+</sup>        72-6  
      -SC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>        72-8  
      -S<sup>-</sup>K<sup>+</sup>        72-9  
  
      -N            72-10  
      -Cl            72-11

[0143]

[化 46]

[0141]

[Chemical Formula 44]

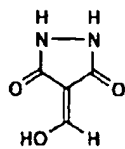
[0142]

[Chemical Formula 45]

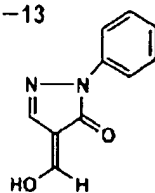
[0143]

[Chemical Formula 46]

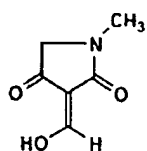
72-12



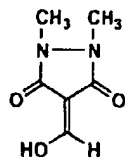
72-13



72-14



72-15

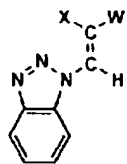


[0144]

【化 47】

[0144]

[Chemical Formula 47]



X \ W	-COCH <sub>3</sub>	-COCF <sub>3</sub>	-CHO	-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73-1	74-1	75-1	76-1	77-1
-COCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73-2	74-2	75-2	76-2	77-2
-COCH <sub>3</sub>	73-3	74-3	75-3	76-3	77-3
-COCF <sub>3</sub>	-	74-4	75-4	76-4	77-4
-CHO	-	-	75-5	76-5	77-5
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-	-	-	76-6	77-6
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	73-4	74-5	75-6	76-7	77-7
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	-	-	-	76-8	-
	73-5	74-6	75-7	76-9	77-8
-COOCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	73-6	74-7	75-8	76-10	77-9
-COCOOCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	73-7	74-8	75-9	76-11	77-10
-COCONHCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	73-8	74-9	75-10	76-12	77-11

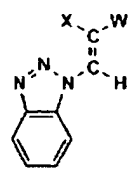
[0145]

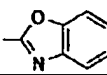
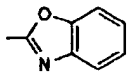
[化 48]

[0145]

[Chemical Formula 48]





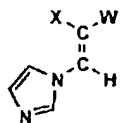
X \ W	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <math>\text{COCH}_3</math>  <math>\text{N}=\text{N}</math>  <math>\text{CCH}_3</math> </div> <div style="text-align: center;"> <math>\text{SO}_2\text{CH}_3</math>  <math>\text{N}=\text{N}</math>  <math>\text{CCH}_3</math> </div> <div style="text-align: center;"> <math>\text{NC}-\text{C}(\text{H})=\text{CN}</math> </div> </div>					
	$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	78-1	79-1	80-1	81-1	82-1	
$-\text{COCOCOC}_2\text{H}_5$	78-2	79-2	80-2	81-2	82-2	
$-\text{COCH}_3$	-	79-3	80-3	81-3	-	
$-\text{COCF}_3$	-	79-4	80-4	81-4	-	
$-\text{CHO}$	-	79-5	80-5	81-5	-	
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	-	79-6	80-6	81-6	-	
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	78-3	79-7	80-7	81-7	82-3	
$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$	78-4	79-8	80-8	81-8	-	
 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	78-5	79-9	80-9	81-9	82-4	
$-\text{COCOCOC}_2\text{H}_5$	78-6	79-10	80-10	81-10	82-5	
$-\text{COCOCOC}_2\text{H}_5$	78-7	79-11	80-11	81-11	82-6	
$-\text{COCONHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	78-8	79-12	80-12	81-12	82-7	

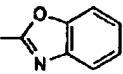
[0146]

【化 49】

[0146]

[Chemical Formula 49]



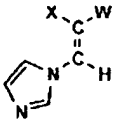
X \ W	-COCH <sub>3</sub>	-COCF <sub>3</sub>	-CHO	-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	83-1	84-1	85-1	86-1	87-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	83-2	84-2	85-2	86-2	87-2
-COCH <sub>3</sub>	83-3	84-3	85-3	86-3	87-3
-COCF <sub>3</sub>	-	84-4	85-4	86-4	87-4
-CHO	-	-	85-5	86-5	87-5
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-	-	-	86-6	87-6
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	83-4	84-5	85-6	86-7	87-7
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	-	-	-	86-8	-
	83-5	84-6	85-7	86-9	87-8
-COOCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	83-6	84-7	85-8	86-10	87-9
-COCOCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	83-7	84-8	85-9	86-11	87-10
-COONHCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	83-8	84-9	85-10	86-12	87-11





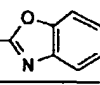
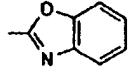
【0147】

【化 50】

[0147]

[Chemical Formula 50]



X \ W					
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	88-1	89-1	90-1	91-1	92-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	88-2	89-2	90-2	91-2	92-2
-COCH <sub>3</sub>	-	89-3	90-3	91-3	-
-COCF <sub>3</sub>	-	89-4	90-4	91-4	-
-CHO	-	89-5	90-5	91-5	-
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-	89-6	90-6	91-6	-
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	88-3	89-7	90-7	91-7	92-3
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	88-4	89-8	90-8	91-8	-
	88-5	89-9	90-9	91-9	92-4
-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	88-6	89-10	90-10	91-10	92-5
-COCOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	88-7	89-11	90-11	91-11	92-6
-COCONHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	88-8	89-12	90-12	91-12	92-7

## 【0148】

一般式(P)において、Q は窒素原子または磷原子を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、各々水素原子または置換基を表し、X' はアニオンを表す。

尚、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub> は互いに連結して環を形成してもよい。

## 【0149】

R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub> で表される置換基としては、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(アリル基、ブテニル基等)、アルキニル基(プロパルギル基、ブチニル基等)、アリール基(フェニル基、ナフチル基等)、複素環基(ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、ピリジニル基、フリル基、チエニル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、スルホラニル基

## 【0148】

In General Formula (P), Q displays nitrogen atom or phosphorus atom, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> display each hydrogen atom or substituent, X' displays anion.

Furthermore, R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub> connecting mutually, may form ring.

## 【0149】

alkyl group (methyl group, ethyl group, propyl group, butyl group, hexyl group, cyclohexyl group etc), alkenyl group (allyl group, butenyl group etc), alkynyl group (propargyl group, butynyl group etc), aryl group (phenyl group, naphthyl group etc), heterocyclic group (bipyridinyl group, piperazinyl group, morpholinyl group, pyridyl group, furyl group, thienyl group, tetrahydrofuryl group, tetrahydro thienyl group, sulfolanyl group etc), you can list amino group etc as substituent which is displayed with

等)、アミノ基等が挙げられる。

## 【0150】

R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub> が互いに連結して形成する環としては、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、キヌクリジン環、ピリジン環、ピロール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環等が挙げられる。

## 【0151】

R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub> で表される基はヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、カルボキシル基、スルホ基、アルキル基、アリール基等の置換基を有してもよい。

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> としては、水素原子及びアルキル基が好ましい。

## 【0152】

X<sup>-</sup> が表すアニオンとしては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン等の無機及び有機のアニオンが挙げられる。

## 【0153】

更に好ましくは、下記一般式(Pa)、(Pb)または(Pc)で表される化合物、及び下記一般式[T]で表される化合物である。

## 【0154】

## 【化 51】

the R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>.

## [0150]

R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub> connecting mutually, you can list piperidine ring, morpholine ring, piperazine ring, quinuclidine ring and pyridine ring, pyrrole ring, imidazole ring, triazole ring, tetrazole ring etc as ring which it can form.

## [0151]

group which is displayed with R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub> may possess hydroxyl group, alkoxy group, aryloxy group, carboxyl group, sulfo group, alkyl group, aryl group or other substituent.

As R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub>, hydrogen atom and alkyl group are desirable.

## [0152]

You can list halogen ion, sulfate, nitrate ion, acetate ion, p-toluenesulfonic acid ion or other inorganic and anion of organic as the anion which X<sup>-</sup> displays.

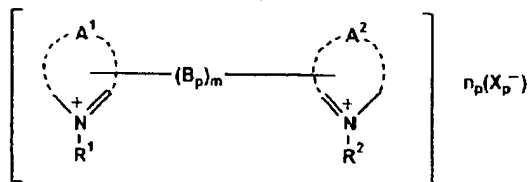
## [0153]

Furthermore preferably, below-mentioned General Formula (Pa ), (Pb ) or it is a compound, which is displayed with (Pc ) and a compound which is displayed with thebelow-mentioned General Formula "T ".

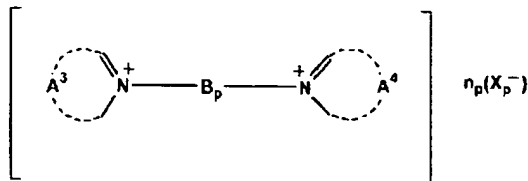
## [0154]

## [Chemical Formula 51]

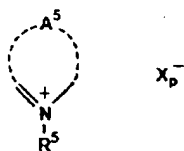
## 一般式(Pa)



## 一般式(Pb)



## 一般式(Pc)



## 【0155】

式中、 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$ 、 $\text{A}^4$  及び  $\text{A}^5$  は、含窒素複素環を完成させるための非金属原子群を表し、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよく、ベンゼン環が縮合しても構わない。

$\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$ 、 $\text{A}^4$  及び  $\text{A}^5$  で構成される複素環は、置換基を有してもよく、それぞれ同一でも異なってもよい。

置換基としては、アルキル基、アリール基、アラールキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。

$\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$ 、 $\text{A}^4$  及び  $\text{A}^5$  の好ましい例としては、5-6員環(ピリジン、イミダゾール、チオゾール、オキサゾール、ピラジン、ピリミジン等の各環)を挙げることができ、更に好ましい例として、ピリジン環が挙げられる。

## 【0155】

In Formula,  $\text{A}^1$ ,  $\text{A}^2$ ,  $\text{A}^3$ ,  $\text{A}^4$  and  $\text{A}^5$ , you display nonmetal atom group in order to complete nitrogen-containing heterocycle, are possible to include oxygen atom, nitrogen atom, sulfur atom, benzene ring may condense.

heterocycle which is formed with  $\text{A}^1$ ,  $\text{A}^2$ ,  $\text{A}^3$ ,  $\text{A}^4$  and  $\text{A}^5$  may possess the substituent, being same respectively, differing, to be is possible.

As substituent, alkyl group, aryl group, aralkyl group, alkenyl group, alkynyl group, halogen atom, acyl group, alkoxy carbonyl group, aryloxy carbonyl group, sulfo group, carboxyl group, hydroxyl group, alkoxy group, aryloxy group, amide group, sulfamoyl group, carbamoyl group, ureido group, amino group, sulfonamide group, sulfonyl group, cyano group, nitro group, mercapto group, alkyl thio group, aryl thio group is displayed.

5-6-member ring (pyridine, imidazole, thio ぞー jp11, oxazole, pyrazine, pyrimidine or other each ring) is listed as example where  $\text{A}^1$ ,  $\text{A}^2$ ,  $\text{A}^3$ ,  $\text{A}^4$  and the  $\text{A}^5$  are desirable, it is possible densely, it can list pyridine ring furthermore as desirable example.

【0156】

B<sub>p</sub> は 2 価の連結基を表し、m は 0 または 1 を表す。

2 価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、-SO<sub>2</sub>-、-SO-、-O-、-S-、-CO-、-N(R<sup>6</sup>)-(R<sup>6</sup>はアルキル基、アリール基、水素原子を表す)を単独または組み合わせて構成されるものを表す。

B<sub>p</sub> として好ましくは、アルキレン基、アルケニレン基を挙げることができる。

【0157】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及び R<sup>5</sup> は、各々炭素数 1~20 のアルキル基を表す。

また、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は同一でも異っていてもよい。

アルキル基とは、置換或いは無置換のアルキル基を表し、置換基としては、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>、A<sup>4</sup> 及び A<sup>5</sup> の置換基として挙げた置換基と同様である。

【0158】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及び R<sup>5</sup> の好ましい例としては、それぞれ炭素数 4~10 のアルキル基である。

更に好ましい例としては、置換或いは無置換のアリール置換アルキル基が挙げられる。

【0159】

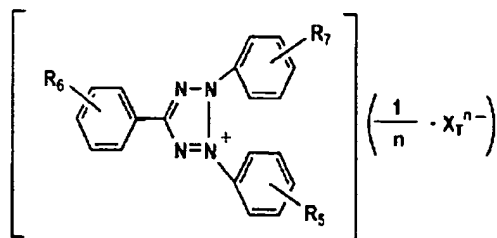
X<sub>p</sub> は分子全体の電荷を均衡させるのに必要な対イオンを表し、例えば塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、p-トルエンスルホナート、オキザラート等を表す。

n<sub>p</sub> は分子全体の電荷を均衡させるのに必要な対イオンの数を表し、分子内塩の場合には n<sub>p</sub> は 0 である。

【0160】

【化 52】

一般式 [T]



【0156】

B<sub>p</sub> displays connecting group of divalent, m displays 0 or 1.

As connecting group of divalent, alkylene group, arylene group, alkenylene group, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -O-, -S-, -CO-, -N(R<sup>6</sup>) - alone or combining the(R<sup>6</sup> displays alkyl group, aryl group, hydrogen atom. ), you display those which are constituted.

preferably, alkylene group, alkenylene group can be listed as B<sub>p</sub>.

【0157】

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>5</sup> display alkyl group of each carbon number 1~20.

In addition, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> may be being same, differing.

It is similar to substituent which it lists alkyl group, displays the alkyl group of substituted or unsubstituted, as substituent of A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup> and A<sup>5</sup> as the substituent.

【0158】

It is a alkyl group of respective carbon number 4~10 as example where R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>5</sup> are desirable.

Furthermore you can list aryl substituted alkyl group of substituted or unsubstituted as desirable example.

【0159】

X<sub>p</sub> displays counterion which is necessary in order equilibrium todo electric charge of molecule entirety displays for example chlorine ion, bromine ion, iodine ion, nitrate ion, sulfate, p- toluene sulfonate, oxa Ra jp7 etc.

n<sub>p</sub> displays quantity of counterion which is necessary in order equilibrium to do electric charge of molecule entirety, in case of intramolecular salt n<sub>p</sub> is 0.

【0160】

[Chemical Formula 52]

[0161]

上記一般式[T]で表されるトリフェニルテトラゾリウム化合物のフェニル基の置換基  $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  は、水素原子もしくは電子吸引性を示すハメットのシグマ値( $\sigma_p$ )が負のものが好ましい。

[0162]

フェニル基におけるハメットのシグマ値は多くの文献、例えばジャーナル・オブ・メディカルケミストリー(Journal of Medical Chemistry)20 巻、304 頁、1977 年に記載の C.ハンシュ(C.Hansch)等の報文等に見ることが出来、特に好ましい負のシグマ値を有する基としては、例えばメチル基( $\sigma_p = -0.17$ 、以下何れも  $\sigma_p$  値)、エチル基(-0.15)、シクロプロピル基(-0.21)、n-プロピル基(-0.13)、iso-プロピル基(-0.15)、シクロブチル基(-0.15)、n-ブチル基(-0.16)、iso-ブチル基(-0.20)、n-ペンチル基(-0.15)、シクロヘキシル基(-0.22)、アミノ基(-0.66)、アセチルアミノ基(-0.15)、ヒドロキシ基(-0.37)、メトキシ基(-0.27)、エトキシ基(-0.24)、プロポキシ基(-0.25)、ブトキシ基(-0.32)、ペントキシ基(-0.34)等が挙げられ、これらは何れも一般式[T]の化合物の置換基として有用である。

[0163]

n は 1 或いは 2 を表し、 $X_T^n$  で表されるアニオンとしては、例えば塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲンイオン、硝酸、硫酸、過塩素酸等の無機酸の酸根、スルホン酸、カルボン酸等の有機酸の酸根、アニオン系の活性剤、具体的には p-トルエンスルホン酸アニオン等の低級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、p-ドデシルベンゼンスルホン酸アニオン等の高級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、ラウリルスルフェートアニオン等の高級アルキル硫酸エステルアニオン、テトラフェニルボロン等の硼酸系アニオン、ジ-2-エチルヘキシルスルホサクシネートアニオン等のジアルキルスルホサクシネートアニオン、セチルポリエテノキシサルフェートアニオン等の高級脂肪酸アニオン、ポリアクリル酸アニオン等のポリマーに酸根のついたもの等を挙げることができる。

[0164]

以下、4 級オニウム化合物の具体例を下記に挙げるが、これらに限定されるものではない。

[0165]

[化 53]

[0161]

As for substituent  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  of phenyl group of triphenyl tetrazolium compound which is displayed with the above-mentioned General Formula "T", Sigma value ( $\sigma_p$ ) of Hammett which shows hydrogen atom or degree of electron withdrawing negative ones is desirable.

[0162]

As for Sigma value of Hammett in phenyl group you see in C. Hansch (C. Hansch) or other report etc which is stated in many literature, for example journal of medical chemistry (Journal of Medical Chemistry) Vol.20, 304 page, 1977, as group which possesses negative Sigma value which it is possible densely, especially is desirable, for example methyl group (Which below;  $\sigma_p = -0.17$ ,  $\sigma_p$  value), ethyl group (-0.15), the cyclopropyl group (-0.21), n-propyl group (-0.13), iso-propyl group (-0.15), cyclobutyl group (-0.15), n-butyl group (-0.16), the iso-butyl group (-0.20), n-pentyl group (-0.15), cyclohexyl group (-0.22), amino group (-0.66), acetamino group (-0.15), hydroxyl group (-0.37), methoxy group (-0.27), ethoxy group (-0.24), propoxy group (-0.25), butoxy group (-0.32), you can list pentoxy group (-0.34) etc, these in each case are useful as substituent of compound of General Formula "T".

[0163]

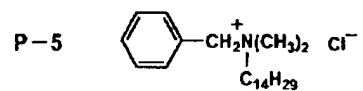
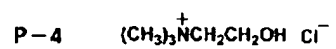
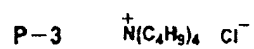
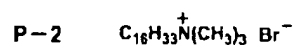
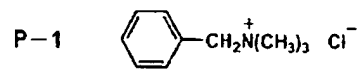
n displays 1 or 2, surfactant, of acid root, anionic type of acid root, sulfonic acid, carboxylic acid or other organic acid of the for example chloride ion, bromide ion, iodide ion or other halogen ion, nitric acid, sulfuric acid, perchloric acid or other inorganic acid concretely can list those etc where acid root is attached to the p-toluenesulfonic acid anion or other lower alkylbenzene sulfonic acid anion, p-dodecylbenzene sulfonic acid anion or other higher alkyl benzenesulfonic acid anion, lauryl sulfate anion or other higher alkyl sulfate ester anion, tetra phenyl boron or other boric acid anion, di-2-ethylhexyl sulfosuccinate anion or other dialkyl sulfosuccinate anion, cetyl poly ethenoxy sulfate anion or other higher aliphatic acid anion, polyacrylic acid anion or other polymer as anion which is displayed with  $X_T^n$ .

[0164]

Below, embodiment of quaternary onium compound is listed on description below, but it is not something which is limited in these.

[0165]

[Chemical Formula 53]



【0166】

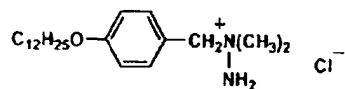
【化 54】

[0166]

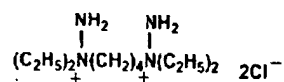
[Chemical Formula 54]



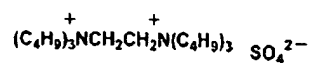
P-6



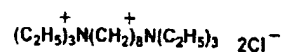
P-7



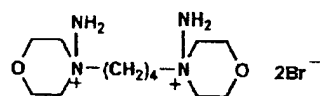
P-8



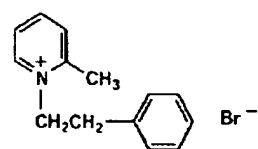
P-9



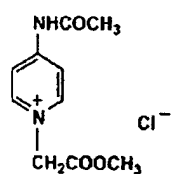
P-10



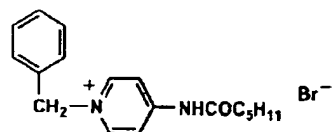
P-11



P-12



P-13



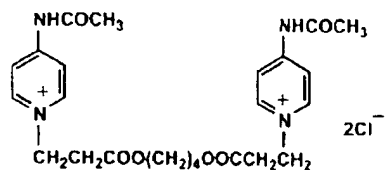
【0167】

【化 55】

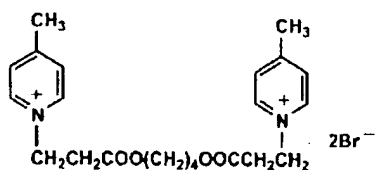
【0167】

【Chemical Formula 55】

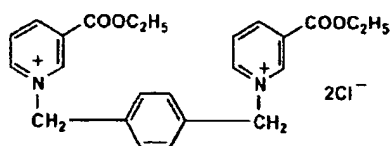
P-14



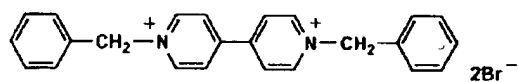
P-15



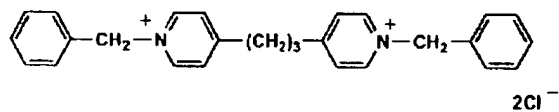
P-16



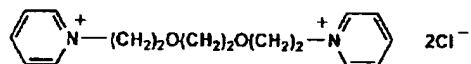
P-17



P-18



P-19

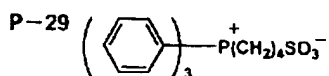
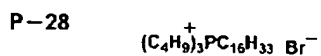
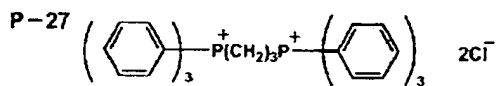
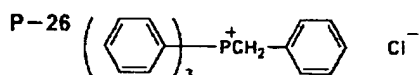
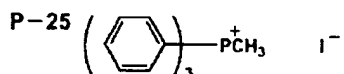
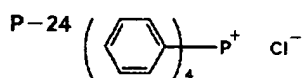
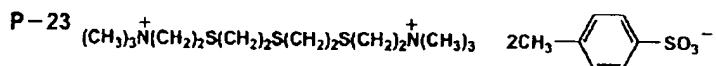
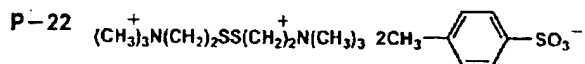
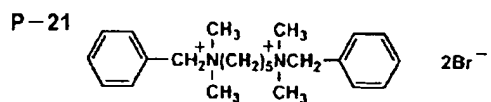
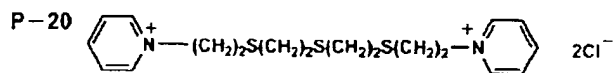


[0168]

[化 56]

[0168]

[Chemical Formula 56]



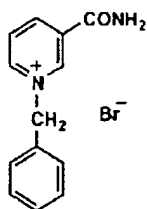
【0169】

【化 57】

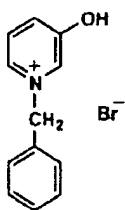
[0169]

[Chemical Formula 57]

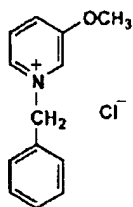
P-30



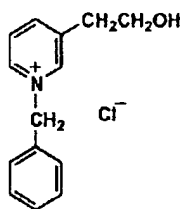
P-31



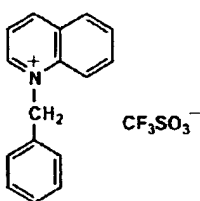
P-32



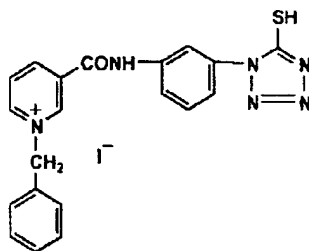
P-33



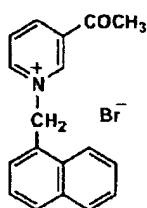
P-34



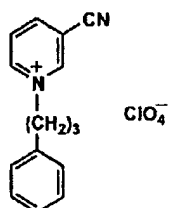
P-35



P-36



P-37



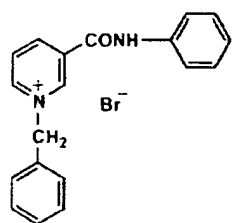
[0170]

【化 58】

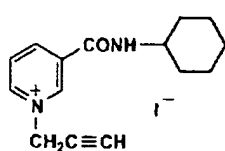
[0170]

[Chemical Formula 58]

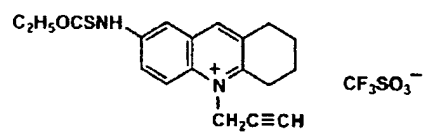
P-38



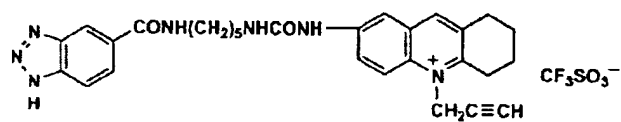
P-39



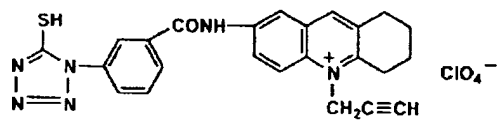
P-40



P-41



P-42



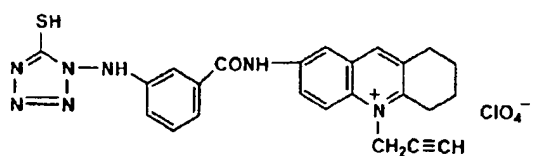
[0171]

[化 59]

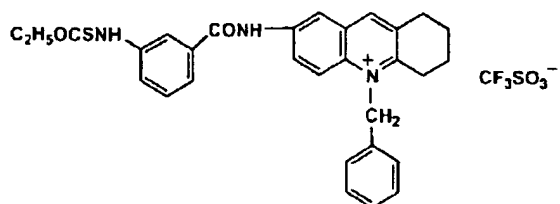
[0171]

[Chemical Formula 59]

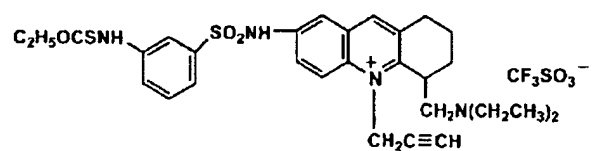
P-43



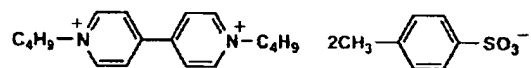
P-44



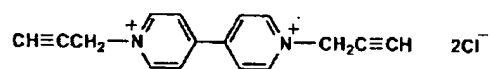
P-45



P-46



P-47



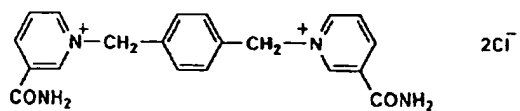
【0172】

【化 60】

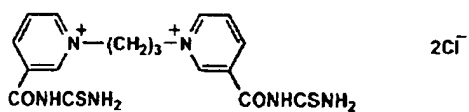
[0172]

[Chemical Formula 60]

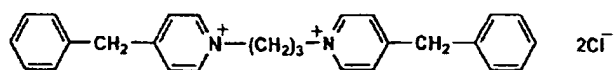
P-48



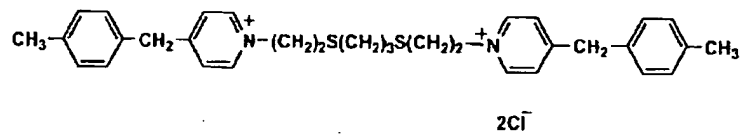
P-49



P-50



P-51



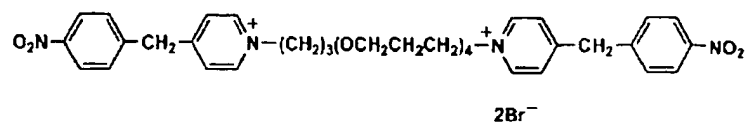
【0173】

【化 61】

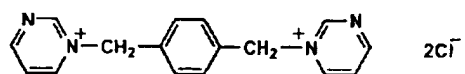
【0173】

【Chemical Formula 61】

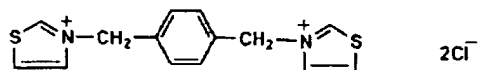
P-52



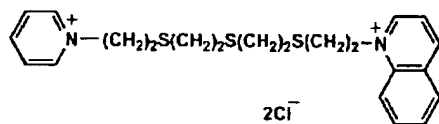
P-53



P-54



P-55



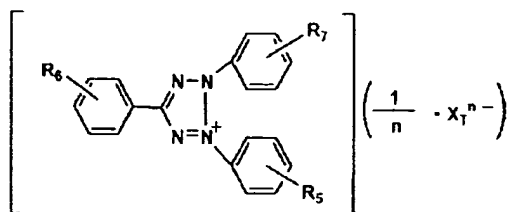
【0174】

【化 62】

[0174]

[Chemical Formula 62]





化合物 No.	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	X <sub>T</sub> <sup>n-</sup>
T-1	H	H	p-CH <sub>3</sub>	-
T-2	p-CH <sub>3</sub>	H	p-CH <sub>3</sub>	-
T-3	p-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	-
T-4	H	p-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	-
T-5	p-OCH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	-
T-6	p-OCH <sub>3</sub>	H	p-CH <sub>3</sub>	-
T-7	p-OCH <sub>3</sub>	H	p-OCH <sub>3</sub>	-
T-8	m-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	m-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-
T-9	p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-
T-10	p-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	p-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-
T-11	p-isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	p-isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-
T-12	p-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	p-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-
T-13	p-OCH <sub>3</sub>	H	p-isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-
T-14	H	H	p-nC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-
T-15	p-nC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	p-nC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-
T-16	H	p-NH <sub>2</sub>	H	-
T-17	p-NH <sub>2</sub>	H	H	-
T-18	p-CH <sub>3</sub>	H	p-CH <sub>3</sub>	-

## 【0175】

上記 4 級オニウム化合物は公知の方法を参照して合成でき、例えば上記テトラゾリウム化合物は Chemical Reviews vol.55 p.335~483 に記載の方法を参考にできる。

上記硬調化剤の添加量は有機銀塩 1 モルに対し 10<sup>-5</sup>~1 モル、好ましくは 10<sup>-4</sup>~5 × 10<sup>-1</sup> モルの範囲である。

## 【0176】

本発明に係る有機銀塩について説明する。

本発明に有機銀塩は還元可能な銀源であり、

## 【0175】

As for above-mentioned quaternary onium compound referring to known method, be able to synthesize, for example above-mentioned tetrazolium compound can refer method which it states in Chemical reviews vol.55 p.335~483 .

addition quantity of above-mentioned hardening agent 10<sup>-5</sup>~1 mole, preferably 10<sup>-4</sup>~5 × 10<sup>-1</sup> mole is range vis-a-vis organic silver salt 1 mole.

## 【0176】

You explain concerning organic silver salt which relates to this invention.

organic silver salt with reducible silver source , even among

有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特にこの中でも長鎖の(炭素数 10~30、好ましくは 15~25)脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環化合物の銀塩が好ましい。

配位子が銀イオンに対する総安定度定数として 4.0~10.0 の値をもつような RD17029 及び 29963 に記載された有機または無機の錯体も好ましい。

これら好適な銀塩の例としては以下のものが挙げられる。

#### [0177]

有機酸の銀塩、例えば、没食子酸、蔞酸、ベヘン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩。

銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩、例えば、1-(3-カルボキシプロピル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿素等の銀塩、アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀塩乃至錯体、例えば、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等)とヒドロキシ置換酸類(例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸)の反応生成物の銀塩乃至錯体、チオン類の銀塩または錯体、例えば、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン、及び 3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン等の銀塩乃至錯体、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び 1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンズトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体または塩、サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩、及びメルカプチド類の銀塩。

これらの中、好ましい銀塩としてはベヘン酸銀、アラキジン酸銀及びステアリン酸銀があげられる。

また、本発明においては有機銀塩が2種以上混合されていることが現像性を上げ高濃度、高コントラストの銀画像を形成する上で好ましく、例えば 2 種以上の有機酸混合物に銀イオン溶液を混合して調製することが好ましい。

#### [0178]

有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平 9-127643 号に記載されている様なコントロール

silver salt, especially these of the organic acid and hetero organic acid (carbon number 10~30, preferably 15~25) aliphatic carboxylic acid of long chain and silver salt of the nitrogen-containing heterocyclic compound is desirable in this invention.

Also complex of organic or inorganic which is stated in RD17029 and kind of 29963 which have 4.0 - 10.0 values as entire stability constant ligand for silver ion is desirable.

You can list those below as example of these preferred silver salt.

#### [0177]

silver salt, for example gallic acid, oxalic acid, behenic (docosanoic) acid, stearic acid, arachidic acid, palmitic acid, lauric acid or other silver salt. of organic acid

carboxyalkyl thiourea salt, for example 1- (3 -carboxy propyl) thiourea, 1- of silver (3 -carboxy propyl) - 3, 3 -dimethyl silver salt to complex, for example aldehydes of thioharnstoff or other silver salt, aldehyde and hydroxy-substituted aromatic carboxylic acid (formaldehyde, acetaldehyde, butyl aldehyde etc) with of silver salt of silver salt to complex, thione of reaction product of hydroxy-substituted acid (for example salicylic acid, benzoic acid, 3,5-dihydroxy benzoic acid) or the complex, for example 3- (2 -carboxy ethyl) - 4 -hydroxymethyl-4- thiazoline -2- thione, and 3 -carboxymethyl-4- thiazoline -2- thione or other silver salt to complex, imidazole, pyrazole, urazol, 1,2, 4- thiazole and of polymer reaction product of complex of the nitrogen acid and silver which are selected from 1 H-tetrazole, 3- amino-5-benzyl thio-1,2, 4- triazole and benztriazole or silver salt. of salt, saccharin, 5-chloro salicyl aldoxime or other silver salt, and mercaptide

It can increase silver behenate, silver arachidate and silver stearate among these, as desirable silver salt.

In addition, regarding to this invention, organic silver salt is mixed 2 kinds or more, it increases developing behavior densely and when forming silver image of high concentration, high contrast, it is desirable, mixing silver ion solution to organic acid mixture of for example 2 kinds or more, manufactures densely is desirable.

#### [0178]

organic silver salt compound is acquired water solubility silver compound and silver and by mixing compound which complexing is done, but, it can use kind of controlled double jet method etc which is stated in correct mixing method,

ドダブルジェット法等が好ましく用いられる。

例えば、有機酸にアルカリ金属塩(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ(例えば、ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど)を作製した後に、コントロールドダブルジェット法により、前記ソープと硝酸銀などを混合して有機銀塩の結晶を作製する。

その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

[0179]

本発明に係る平板状有機銀塩粒子は必要に応じてバインダや界面活性剤などと共に予備分散した後、メディア分散機または高圧ホモジナイザなどで分散粉碎することが好ましい。

上記予備分散にはアンカー型、プロペラ型等の一般的攪拌機や高速回転遠心放射型攪拌機(ディゾルバ)、高速回転剪断型攪拌機(ホモミキサ)を使用することができる。

[0180]

また、上記メディア分散機としては、ボールミル、遊星ボールミル、振動ボールミルなどの転動ミルや、媒体攪拌ミルであるビーズミル、アトライター、その他バスケットミルなどを用いることが可能であり、高圧ホモジナイザとしては壁、ブラグなどに衝突するタイプ、液を複数に分けてから高速で液同士を衝突させるタイプ、細いオリフィスを通して液を通過させるタイプなど様々なタイプを用いることができる。

[0181]

上記分散をおこなう際、バインダ濃度は有機銀質量の 0.1~10%添加することが好ましく、予備分散から本分散を通して液温が 45℃を上回らないことが好ましい。

また、本分散の好ましい運転条件としては、例えば高圧ホモジナイザを分散手段として用いる場合には、29.42MPa~98.06MPa、運転回数は 2 回以上が好ましい運転条件として挙げられる。

また、メディア分散機を分散手段として用いる場合には、周速が 6m/秒から 13m/秒が好ましい条件として挙げられる。

reverse mixing method、 simultaneous mixing method、 Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-127643 number desirably.

After producing organic acid alkali metal salt soap (for example behenic (docosanoic ) acid sodium、 arachidic acid sodium etc) including alkali metal salt (for example sodium hydroxide、 potassium hydroxide etc), mixing theaforementioned soap and silver nitrate etc to for example organic acid with controlled double jet method , itproduces crystal of organic silver salt.

silver halide particle it is possible to exist together at that occasion.

[0179]

As for flat plate organic silver salt particle which relates to this invention binder and detergent etcand also preparatory after dispersing, media dispersing machine or 碎 amount spread powder withsuch as high pressure homogenizer according to need densely it is desirable.

anchor shape、 propeller type or other general mixer and high speed rotation centrifugation discharge type mixer (D. sol バ)、 high speed rotation shearing type stirrer (homo mixer ) can be used toabove-mentioned preparatory dispersion.

[0180]

In addition, ball mill、 planetary ball mill、 vibrating ball mill or other rotation mill and bead mill、 attritor、 which is a media mill in addition basket mill etc are used as above-mentioned media dispersing machine, beingpossible densely, after dividing type、 liquid which collides to walland plug etc as high pressure homogenizer into plural liquid type、 which collides you can use various type such as type whichpasses thin orifice with high speed.

[0181]

Occasion where above-mentioned dispersion is done, 0.1 - 10% of organic silver mass adds binder concentration densely to be desirable, liquid temperature 45 \* doesnot exceed through this dispersion from preparatory dispersion it isdesirable densely.

In addition, it uses as operating condition where this dispersion is desirable,when for example high pressure homogenizer, as dispersing means 29.42 MPa~98.06 MPa、 driving number of times are listed as operating condition whose or more of twice is desirable.

In addition, when media dispersing machine it uses, as dispersing means it is listed the perimeter speed as condition whose 13 m/sec are desirable from 6 m/sec.

[0182]

本発明の感光材料の失透を防ぐためには、ハロゲン化銀及び有機銀塩の総量は、銀量に換算して1m<sup>2</sup>当たり0.5g以上1.7g以下であることが好ましい。

この範囲にすることで硬調な画像が得られる。

[0183]

本発明に於いては、従来の銀塩写真感材と比較して、銀塩銀塩光熱写真ドライイメージング材料の構成上の最大の相違点は、後者の感材中には、現像処理の前後を問わず、かぶりやプリントアウト銀(焼出し銀)の発生の原因となり得る感光性ハロゲン化銀、カルボン酸銀及び現像剤が多量含有されていることである。

このため、銀塩光熱写真ドライイメージング材料には、現像前ばかりでなく現像後の保存安定性を維持するための高度のかぶり防止技術並びに画像安定化技術が必須であるが、従来は、かぶり核の成長及び現像を抑制する芳香族性複素環化合物の他に、かぶり核を酸化消滅する機能を有する酢酸水銀のような水銀化合物が有効な保存安定化剤として使用されていたが、この水銀化合物の使用が安全性/環境保全性上の問題であった。

[0184]

以下に、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に用いられるカブリ防止及び画像安定化剤について説明する。

[0185]

当該感材においては、還元剤としては、後述するように、主に、ビスフェノール類やスルホンアミドフェノール類のようなプロトンをもった還元剤が用いられているので、これらの水素を引き抜くことができる活性種を発生することにより還元剤を不活性化できる化合物が含有されていることが好ましい。

好適には、無色の光酸化性物質として、露光時にフリーラジカルを反応活性種として生成可能な化合物が好ましい。

[0186]

従って、これらの機能を有する化合物であればいかなる化合物でもよいが、複数の原子からなる有機フリーラジカルが好ましい。

[0182]

In order to prevent devitrification of photosensitive material of this invention, total weight of silver halide and organic silver salt, converting to silver amount, per 1 m<sup>2</sup> is 0.5 g or more 1.7 g or less, it is desirable densely.

hard tone image is acquired by fact that it puts in this range.

[0183]

Regarding to this invention, by comparison with conventional silver salt photograph sensitive material, as for maximum difference in regard to constitution of silver salt silver salt optical thermal photograph dry imaging material, the photosensitive silver halide, silver carboxylate and developer which can become cause of occurrence of the fogging and print out silver (Printing out silver) regardless of front and back of development, large amount are to be contained in sensitive material of the latter.

Because of this, high-level fogging prevention technology and image stabilization technology in order to maintain storage stability after developing not only before developing are necessary in silver salt optical thermal photograph dry imaging material, but until recently, toother than aromatic heterocyclic compound which controls growth and development of the fogging nucleus, It is a mercury acetate which possesses function which fogging nucleus oxidation elimination is done, mercury compound it was used as effective storage stabilizer, but use of this mercury compound was problem on safety/environmental safety.

[0184]

Below, you explain concerning fog prevention and image stabilizer which are used for silver salt optical thermal photograph dry imaging material of this invention.

[0185]

Regarding this said sensitive material, as mentioned later as reductant, because mainly, reductant which had proton like bisphenols and sulfonamide phenols is used, by generating active species which pulls out these hydrogen and is possible densely compound which inactivation it is possible reductant is contained, it is desirable densely.

Ideally, as photooxidation property substance of colorless, when exposing generatable compound is desirable with free radical as reactivity kind.

[0186]

Therefore, if it is a compound which possesses these functions it is good any compound, but organic free radical which consists of atom of plural is desirable.

かかる機能を有しかつ熱現像感光材料に格別の弊害を生じることのない化合物であればいかなる構造をもった化合物でもよい。

【0187】

また、フリーラジカルを発生する化合物としては、発生するフリーラジカルに、これが還元剤と反応し不活性化するに十分な時間接触できる位の安定性をもたせるために炭素環式、または複素環式の芳香族基を有するものが好ましい。

【0188】

これらの化合物の代表的なものとして以下にあげるビイミダゾリル化合物、ヨードニウム化合物をあげることができる。

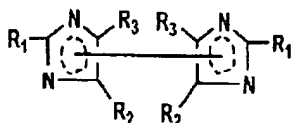
【0189】

ビイミダゾリル化合物としては以下の一般式〔1〕により表される化合物が挙げられる。

【0190】

〔化 63〕

一般式〔1〕



【0191】

式中、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  (同一でもよいし、相異なってもよい) の各々はアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、ヘキシル基)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、オクチルオキシ基)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基)、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、ブチルチオ基)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基)、アシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基)、スルフォニル基(例えば、メチルスルフォニル基、フェニルスルフォニル基)、アシルアミノ基、スルフォニルアミノ基、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、ベンゾキシ基)、カルボキシ基、シアノ基、スルホ基及びアミノ基を示す。

If this function it was a compound which does not have times when the extraordinary adverse effect is caused in possessing and photothermographic material, it is good even with compound which had what structure.

【0187】

In addition, those which possess aromatic group of carbocyclic, or heterocyclic because stability of rank where in free radical which occurs as the compound which generates free radical, this reacts with reductant and the inactivation does and satisfactory time can contact can be given are desirable.

【0188】

Making representative ones of these compound, it increases B. ミダゾリル compound、iodonium compound which it increases below it is possible densely.

【0189】

As B. ミダゾリル compound you can list compound which is displayed by General Formula "1" below.

【0190】

〔Chemical Formula 63〕

【0191】

In Formula, each of  $R_1$ ,  $R_2$  and  $R_3$  (It is possible to be same and, it is possible to have become difference.) alkyl group (for example methyl group, ethyl group, hexyl group), the alkenyl group (for example vinyl group, allyl group), alkoxy group (for example methoxy group, ethoxy group, octyloxy group), aryl group (for example phenyl group, naphthyl group, tolyl group), hydroxyl group, halogen atom, aryloxy group (for example phenoxy group), alkyl thio group (for example methylthio group, butyl thio group), the aryl thio group (for example phenylthio group), acyl group (for example acetyl group, propanoyl group, butyryl group, valeryl group), sulfonyl group (for example methyl sulfonyl group, phenyl sulfonyl group), acyl amino group, sulfonyl amino group, acyloxy group (for example acetoxy group, benzoxy basis), shows carboxyl group, cyano group, sulfo group and amino group.

これらのうちより好適な置換基はアリール基、アルケニル基及びシアノ基である。

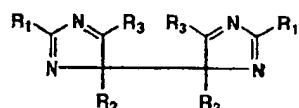
【0192】

上記のビイミダゾリル化合物は米国特許第 3,734,733 号及び英国特許第 1,271,177 号に記載されている製造方法及びそれに準じた方法により製造することが出来る。

好ましい具体例を以下に挙げる。

【0193】

【化 64】



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
BI-1	H	CN	H
BI-2	CN	H	CN
BI-3	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>
BI-4			
BI-5			
BI-6			
BI-7	H		H
BI-8			
BI-9			

【0194】

【化 65】

preferred substituent is aryl group, alkenyl group and cyano group from among these.

【0192】

It produces above-mentioned B. ミダゾリル compound it is possibly densely with manufacturing method which is stated in U.S. Patent 3,734,733 number and the English Patent No. 1,271,177 number and method which corresponds to that.

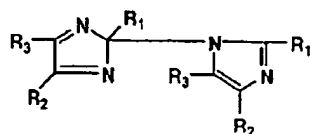
Desirable embodiment is listed below.

【0193】

[Chemical Formula 64]

【0194】

[Chemical Formula 65]



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
BI-10	H		
BI-11	CN	H	H
BI-12	CN		
BI-13	H		
BI-14	H	CF <sub>3</sub>	H
BI-15	H		
BI-16	H		

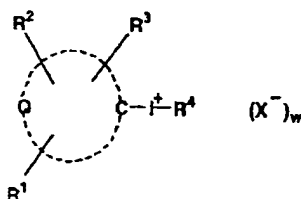
[0195]

また、同様に好適な化合物として下記に示す一般式〔2〕で示されるヨードニウム化合物が挙げられる。

[0196]

【化 66】

一般式〔2〕



[0197]

式中、Q は、5、6 または 7 員環を完成するに必要な原子を包含し、かつ、該必要な原子は炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup>(同一または相異なる)の各々は水素原子、アルキル基(例えば、メチル基、エチ

[0195]

In addition, in same way you can list iodonium compound which is shown with General Formula "2" which is shown on description below as preferred compound.

[0196]

[Chemical Formula 66]

[0197]

In Formula, 5, 6 or 7-member ring completes Q, atom which is necessary is included, at same time, said necessary atom is chosen from carbon atom, nitrogen atom, oxygen atom and sulfur atom.

Each of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> (same or different) hydrogen atom, alkyl group (for example methyl group, ethyl group, hexyl

ル基、ヘキシル基)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、オクチルオキシ基)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基)、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、ブチルチオ基)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基)、アシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基)、スルフォニル基(例えば、メチルスルフォニル基、フェニルスルフォニル基)、アシルアミノ基、スルフォニルアミノ基、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、ベンゾキシ基)、カルボキシ基、シアノ基、スルホ基及びアミノ基を示す。

これらのうちより好適な置換基はアリール基、アルケニル基及びシアノ基である。

【0198】

$R^4$  はアセテート、ベンゾエート、トリフルオロアセテートのようなカルボキシレート基及び  $O^-$  を示す。

W は 0 または 1 を表す。

【0199】

$X^-$  はアニオン性対イオンであり、好適な例としては、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CH_3SO_3^-$  及び  $PF_6^-$  である。

【0200】

$R^3$  がスルホ基またはカルボキシ基のときは、W は 0 で、かつ  $R^4$  は  $O^-$  である。

【0201】

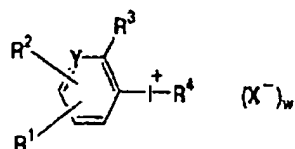
なお、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  の何れかは互いに結合して環を形成してもよい。

これらのうち特に好ましい化合物は以下の一般式〔3〕で表される。

【0202】

【化 67】

一般式〔3〕



【0203】

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X^-$  及び W 等は前記一般式〔2〕と同義であり、Y は炭素原子 ( $-CH=$ ; ベン

group), alkenyl group (for example vinyl group, allyl group), the alkoxy group (for example methoxy group, ethoxy group, octyloxy group), aryl group (for example phenyl group, naphthyl group, tolyl group), hydroxyl group, halogen atom, aryloxy group (for example phenoxy group), alkyl thio group (for example methylthio group, butyl thio group), aryl thio group (for example phenylthio group), the acyl group (for example acetyl group, propanoyl group, butyryl group, valeryl group), sulfonyl group (for example methyl sulfonyl group, phenyl sulfonyl group), acyl amino group, sulfonyl amino group, acyloxy group (for example acetoxy group, benzoxy basis), shows carboxyl group, cyano group, sulfo group and amino group.

preferred substituent is aryl group, alkenyl group and cyano group from among these.

【0198】

$R^4$  shows carboxylate group and  $O^-$  like acetate, benzoate, trifluoroacetate.

W displays 0 or 1.

【0199】

$X^-$  with anionic counterion, is  $CH_3CO_2^-$ ,  $CH_3SO_3^-$  and  $PF_6^-$  as preferred example.

【0200】

When  $R^3$  is sulfo group or carboxyl group, as for W with 0, at same time as for  $R^4$  it is a  $O^-$ .

【0201】

Furthermore, connecting either of  $R^1$ ,  $R^2$  and  $R^3$  mutually, it is possible to form ring.

Among these especially desirable compound is displayed with General Formula "3" below.

【0202】

[Chemical Formula 67]

【0203】

In Formula,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $X^-$  and W etc aforementioned General Formula "2" with being synonymous, Y displays



ゼン環)を表すか、または窒素原子(-N=;ピリジン環)を表す。

【0204】

上記のヨードニウム化合物は Org.Syn.,1961 及び "Fieser 著 Advanced Organic Chemistry" (Reinhold,N.Y.,1961)に記載されている製造方法及びそれに準じた方法によって合成できる。

【0205】

以下に好ましい具体例を示す。

【0206】

【化 68】

carbon atom (-CH=; benzene ring ), or displays nitrogen atom (-N=; pyridine ring ).

[0204]

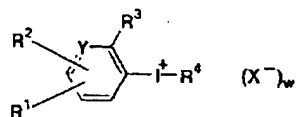
It can synthesize above-mentioned iodonium compound with manufacturing method which is stated in Organic Synthesis,1961 and "Fieser work Advanced organic Chemistry" (Reinhold,N.Y.,1961 ) and method which corresponds to that.

[0205]

Desirable embodiment is shown below.

[0206]

[Chemical Formula 68]



Compound	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	W	X	Y
I-1	H	H	H	OCOCH <sub>3</sub>	1	OCOCH <sub>3</sub>	C
I-2	H	H	H	OCOCF <sub>3</sub>	1	OCOCF <sub>3</sub>	C
I-3	H	CH <sub>3</sub>	H	OCOCH <sub>3</sub>	1	OCOCH <sub>3</sub>	C
I-4	H	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> H	O <sup>-</sup>	0	-	C
I-5	H	H	CO <sub>2</sub> H	O <sup>-</sup>	0	-	C
I-6	H	CN	CO <sub>2</sub> H	O <sup>-</sup>	0	-	C
I-7	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	OCOCH <sub>3</sub>	1	OCOCH <sub>3</sub>	C
I-8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OCOCH <sub>3</sub>	1	OCOCH <sub>3</sub>	C
I-9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	OCOCH <sub>3</sub>	1	OCOCH <sub>3</sub>	C
I-12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> H	O <sup>-</sup>	0	-	C
I-13	H	H	SO <sub>3</sub> H	O <sup>-</sup>	0	-	C
I-14	H	CN	CO <sub>2</sub> H	O <sup>-</sup>	0	-	C
I-15	OCH <sub>3</sub>	Cl	H	OCOCH <sub>3</sub>	1	OCOCH <sub>3</sub>	C
I-16	CO <sub>2</sub> H	H	H	OCOCH <sub>3</sub>	1	OCOCH <sub>3</sub>	C
I-17	OCH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	OCOCH <sub>3</sub>	1	OCOCH <sub>3</sub>	C
I-18	H	H	H	OCOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1	OCOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C
I-19	H	CH <sub>2</sub> OH	H	OCOCH <sub>3</sub>	1	OCOCH <sub>3</sub>	C
I-20	Cl	CH <sub>2</sub> OH	CO <sub>2</sub> H	O <sup>-</sup>	0	-	C
I-21	Cl	CH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> H	O <sup>-</sup>	0	-	C
I-22	CH <sub>3</sub>	CN	CO <sub>2</sub> H	O <sup>-</sup>	0	-	C
I-23	CF <sub>3</sub>	Cl	H	OCOCH <sub>3</sub>	1	OCOCH <sub>3</sub>	C
I-24	CO <sub>2</sub> H	H	H	OCOCH <sub>3</sub>	1	OCOCH <sub>3</sub>	C
I-25	OCCH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCOCH <sub>3</sub>	1	OCOCH <sub>3</sub>	C
I-26	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	OCOCH <sub>3</sub>	1	OCOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C
I-27	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> H	H	H	OCOCH <sub>3</sub>	1	OCOCH <sub>3</sub>	C
I-28	H	CH <sub>2</sub> OH	CO <sub>2</sub> H	O <sup>-</sup>	0	-	C
I-29	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	OCOCH <sub>3</sub>	1	OCOCH <sub>3</sub>	C
I-30	Cl	CN	CO <sub>2</sub> H	O <sup>-</sup>	0	-	C
I-31	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	OCOCH <sub>3</sub>	1	OCOCH <sub>3</sub>	C
I-32	CO <sub>2</sub> H	CO <sub>2</sub> H	H	OCOCH <sub>3</sub>	1	OCOCH <sub>3</sub>	C
I-33	H	H	H	OCOCH <sub>3</sub>	1	OCOCH <sub>3</sub>	N
I-34	H	H	H	OCOCF <sub>3</sub>	1	OCOCF <sub>3</sub>	N
I-35	H	COOH	COOH	O <sup>-</sup>	1	OCOCH <sub>3</sub>	N
I-36	H	CN	COOH	O <sup>-</sup>	0	-	N

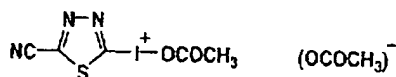
【0207】

【0207】

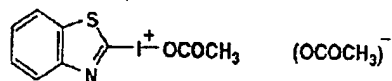
【化 69】

【Chemical Formula 69】

I-37



I-38



【0208】

上記の一般式〔1〕、〔2〕で表される化合物の添加量は 0.001~0.1 モル/m<sup>2</sup>、好ましくは、0.005~0.05 モル/m<sup>2</sup> の範囲である。

なお、当該化合物は、本発明の感光材料において、いかなる構成層中にも含有させることが出来るが、還元剤の近傍に含有させることが好ましい。

【0209】

また、本発明においては、還元剤を不活性化し還元剤が有機銀塩を銀に還元できないようにする化合物として、反応活性種がハロゲン原子でないものが好ましいが、ハロゲン原子を活性種として放出する化合物も、本発明のハロゲン原子でない活性種を放出する化合物と併用することにより、使用することが出来る。

ハロゲン原子を活性種として放出できる化合物も多く、ものが知られており、併用により良好な効果が得られる。

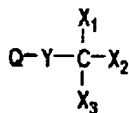
【0210】

これらの活性ハロゲン原子を生成する化合物の具体例としては、以下にあげる一般式〔4〕の化合物がある。

【0211】

【化 70】

一般式〔4〕



【0208】

Above-mentioned General Formula "1", addition quantity of compound which is displayed with is range of 0.001 - 0.1 mole/m<sup>2</sup>, preferably, 0.005~0.05 mole/m<sup>2</sup>.

Furthermore, contains can do this said compound, densely in every constituent layer in the photosensitive material of this invention, but, it contains in vicinity of reductant densely it is desirable.

【0209】

In addition, regarding to this invention, inactivation it does reductant and those where reactivity kind is not halogen atom as compound which reductant that tries cannot reduce organic silver salt in silver, are desirable, but compound which discharges halogen atom as active species, in jointly using with compound which discharges active species which is not a halogen atom of the this invention depending, You use it is possible densely.

Many ones have been informed also compound which can discharge the halogen atom as active species, satisfactory effect is acquired by combined use.

【0210】

There is a compound of General Formula "4" which is increased below as embodiment of compound which forms these activity halogen atom.

【0211】

【Chemical Formula 70】

[0212]

一般式〔4〕中、Q はアリール基またはヘテロ環基を表す。

X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub> 及び X<sub>3</sub> は水素原子、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルフォニル基、アリール基を表すが、少なくとも一つはハロゲン原子である。

Y は-C(=O)-、-SO-または-SO<sub>2</sub>-を表す。

[0213]

Q で表されるアリール基は、単環または縮環していてもよく、好ましくは炭素数 6~30 の単環または二環のアリール基(例えばフェニル、ナフチル等)であり、より好ましくはフェニル基、ナフチル基であり、更に好ましくはフェニル基である。

[0214]

Q で表されるヘテロ環基は、N、O または S の少なくとも一つの原子を含む 3 ないし 10 員の飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、これらは単環であっても良いし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。

[0215]

ヘテロ環基として好ましくは、縮合環を有していてもよい 5 ないし 6 員の不飽和ヘテロ環基であり、より好ましくは縮合環を有していてもよい 5 ないし 6 員の芳香族ヘテロ環基である。

更に好ましくは窒素原子を含む縮合環を有していてもよい 5 ないし 6 員の芳香族ヘテロ環基であり、特に好ましくは窒素原子を 1 ないし 4 原子含む縮合環を有していてもよい 5 ないし 6 員の芳香族ヘテロ環基である。

このようなヘテロ環基におけるヘテロ環として好ましくは、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、インドレニン、テトラザインデンであり、より好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジ

[0212]

In General Formula "4", Q displays aryl group or heterocyclic group.

X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub> and X<sub>3</sub> hydrogen atom、halogen atom、acyl group、alkoxy carbonyl group、aryloxy carbonyl group, display sulfonyl group、aryl group, but at least one is halogen atom.

-C(=O)-, -SO- or -SO<sub>2</sub>- you display Y.

[0213]

aryl group which is displayed with Q has been allowed to have done monocycle or condensed ring, with monocycle or bicyclic aryl group (for example phenyl、naphthyl etc) of the preferably carbon number 6~30, with more preferably phenyl group、naphthyl group, furthermore it is a preferably phenyl group.

[0214]

As for heterocyclic group which is displayed with Q, 3 or 10 -member where atom of at least one of N、O or S is included with heterocyclic group of saturated or unsaturated, as for these it is good even with monocycle and, furthermore it is possible to form other ring and fused ring.

[0215]

With unsaturated heterocyclic group of 5 or 6 members which are possible to have possessed the preferably、fused ring as heterocyclic group, it is a aromatic heterocyclic group of 5 or 6 members which are possible to have possessed more preferably fused ring.

Furthermore with aromatic heterocyclic group of 5 or 6 members which are possible to have possessed fused ring which includes preferably nitrogen atom, it is a aromatic heterocyclic group of 5 or 6 members which are possible to have possessed fused ring which particularly preferably nitrogen atom 1 to 4 atom is included.

With preferably、imidazole、pyrazole、pyridine、pyrimidine、pyrazine、pyridazine、triazole、triazine、indole、indazole、purine、thiadiazole、oxadiazole、quinoline、phthalazine、naphthyridine、quinoxaline、quinazoline、cinnoline、pteridine、acridine、phenanthroline、phenazine、tetrazole、thiazole、oxazole、benzimidazole、benzoxazole、benzthiazole、indolenine、tetrazaindene, with more preferably imidazole、pyridine、pyrimidine、pyrazine、pyridazine、triazole、triazine、thiadiazole、oxadiazole、quinoline、phthalazine、naphthyridine、quinoxaline、quinazoline、cinnoline、tetrazole、thiazole、oxazole、benzimidazole、benzoxazole、benzthiazole、tetrazaindene, furthermore with preferably imidazole、pyridine、pyrimidine、

ン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、テトラザインデンであり、更に好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズチアゾールであり、特に好ましくはピリジン、チアジアゾール、キノリン、ベンズチアゾールである。

## 【0216】

Q で表されるアリール基およびヘテロ環基は  $-Y-C(X_1)(X_2)(X_3)$  の他に置換基を有していても良く、置換基として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子である。

## 【0217】

$X_1$ 、 $X_2$  及び  $X_3$  は好ましくはハロゲン原子、ハロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ヘテロ環基であり、より好ましくはハロゲン原子、ハロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基であり、更に好ましくはハロゲン原子、トリハロメチル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。

ハロゲン原子の中でも好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素

pyrazine, pyridazine, triazole, triazine, thiadiazole, quinoline, phthalazine, naphthyridine, quinoxaline, quinazoline, cinnoline, tetrazole, thiazole, benzimidazole, benzthiazole, it is a particularly preferably pyridine, thiadiazole, quinoline, benzthiazole as heterocyclic ring in this kind of heterocyclic group.

## 【0216】

aryl group and heterocyclic group which are displayed with Q  $-Y-C$  are good to other than  $(X_1)(X_2)(X_3)$  having possessed substituent, preferably alkyl group, alkenyl group, aryl group, alkoxy group, aryloxy group, acyloxy group, acyl group, alkoxy carbonyl group, aryloxy carbonyl group, with acyloxy group, acyl amino group, alkoxy carbonyl amino group, aryloxy carbonyl amino group, sulfonyl amino group, sulfamoyl group, carbamoyl group, sulfonyl group, ureido group, phosphoric acid amide group, halogen atom, cyano group, sulfo group, carboxyl group, nitro group, heterocyclic group, with more preferably alkyl group, aryl group, alkoxy group, aryloxy group, acyl group, acyl amino group, alkoxy carbonyl amino group, aryloxy carbonyl amino group, sulfonyl amino group, sulfamoyl group, carbamoyl group, ureido group, phosphoric acid amide group, halogen atom, cyano group, nitro group, heterocyclic group, furthermore with preferably alkyl group, aryl group, alkoxy group, aryloxy group, acyl group, acyl amino group, sulfonyl amino group, sulfamoyl group, carbamoyl group, halogen atom, cyano group, nitro group, heterocyclic group, it is a particularly preferably alkyl group, aryl group, halogen atom as substituent.

## 【0217】

$X_1$ ,  $X_2$  and  $X_3$  preferably halogen atom, haloalkyl group, acyl group, alkoxy carbonyl group, aryloxy carbonyl group, with carbamoyl group, sulfamoyl group, sulfonyl group, heterocyclic group, more preferably halogen atom, haloalkyl group, acyl group, alkoxy carbonyl group, aryloxy carbonyl group, with sulfonyl group, furthermore with preferably halogen atom, trihalomethyl group, are the particularly preferably halogen atom.

With preferably chlorine atom, bromine atom, iodine atom, furthermore with preferably chlorine atom, bromine

原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

atom, it is a particularly preferably bromine atom even in the halogen atom.

【0218】

[0218]

Y は -C(=O)-、-SO-、-SO<sub>2</sub>- を表し、好ましくは -SO<sub>2</sub>- である。

-C(=O)-, -SO-, -SO<sub>2</sub>- you display Y, it is a preferably-SO<sub>2</sub>-.

【0219】

[0219]

以下に一般式〔4〕で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

embodiment of compound which below is displayed with General Formula "4" is shown, but this invention is not limited in these.

【0220】

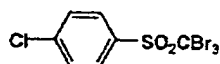
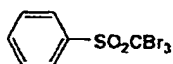
[0220]

【化 71】

[Chemical Formula 71]

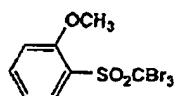
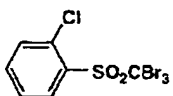
4-1

4-2



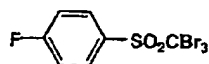
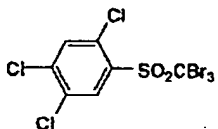
4-3

4-4



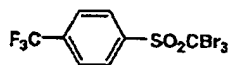
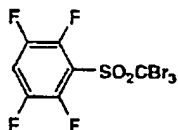
4-5

4-6



4-7

4-8



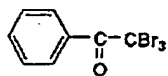
【0221】

[0221]

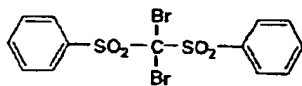
【化 72】

[Chemical Formula 72]

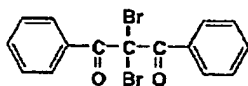
4-9



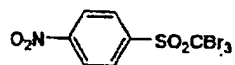
4-10



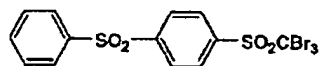
4-11



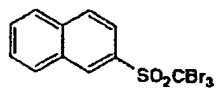
4-12



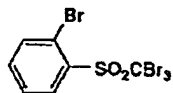
4-13



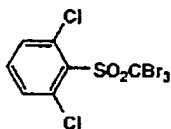
4-14



4-15



4-16



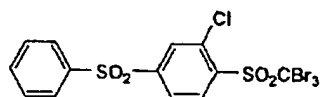
[0222]

【化 73】

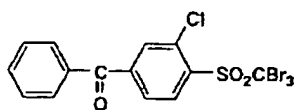
[0222]

[Chemical Formula 73]

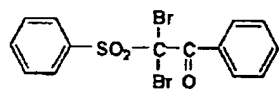
4-17



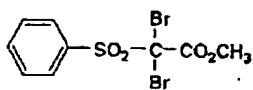
4-18



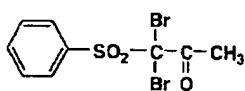
4-19



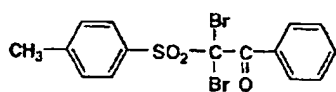
4-20



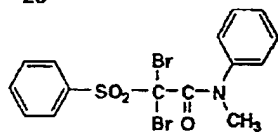
4-21



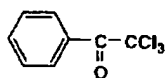
4-22



4-23



4-24



【0223】

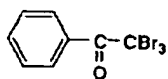
【化 74】

【0223】

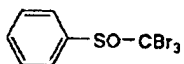
【Chemical Formula 74】



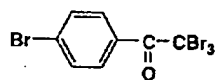
4-25



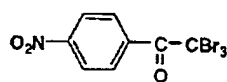
4-26



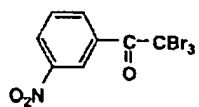
4-27



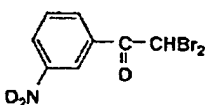
4-28



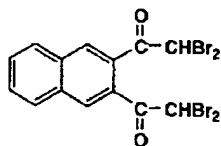
4-29



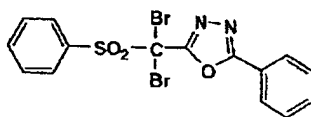
4-30



4-31



4-32



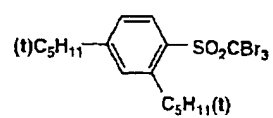
【0224】

【化 75】

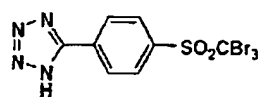
【0224】

【Chemical Formula 75】

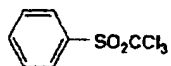
4-33



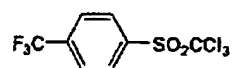
4-34



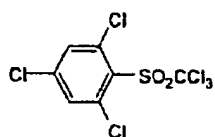
4-35



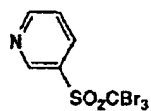
4-36



4-37



4-38



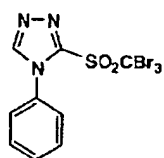
[0225]

[化 76]

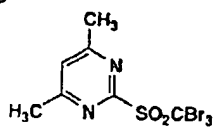
[0225]

[Chemical Formula 76]

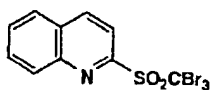
4-39



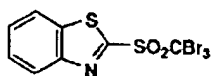
4-40



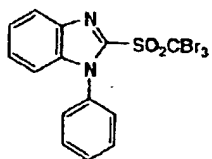
4-41



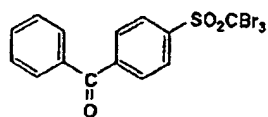
4-42



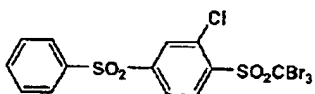
4-43



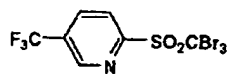
4-44



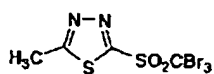
4-45



4-46



4-47



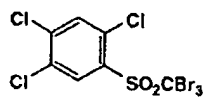
[0226]

[化 77]

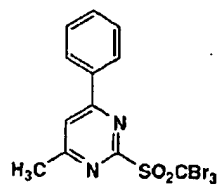
[0226]

[Chemical Formula 77]

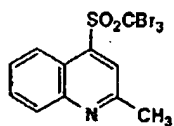
4-48



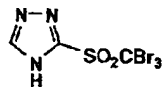
4-49



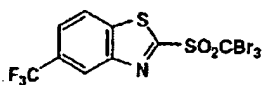
4-50



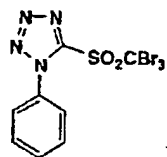
4-51



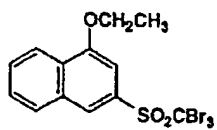
4-52



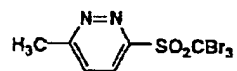
4-53



4-54



4-55



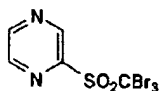
【0227】

【化 78】

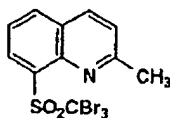
[0227]

[Chemical Formula 78]

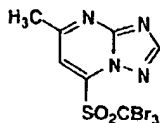
4-56



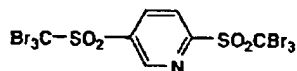
4-57



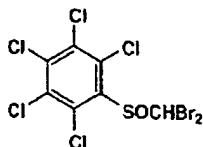
4-58



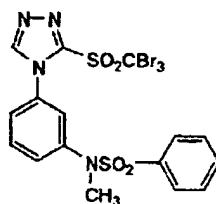
4-59



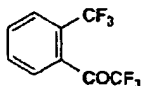
4-60



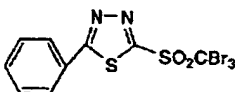
4-61



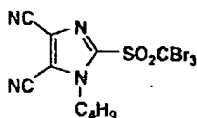
4-62



4-63



4-64



[0228]

これらの化合物の添加量は、実質的にハロゲン化銀の生成によるプリントアウト銀の増加が問題にならない範囲が好ましく、前記活性ハロゲンラジカルを生成しない化合物に対する比率で、最大 150%以下、更に好ましくは 100%以下であることが好ましい。

[0229]

尚、上記の化合物の他に、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料中には、従来カブリ防止剤として知られている化合物が含まれても良いが、上記の化合物と同様な反応活性種を生成することができる化合物であっても、カブリ防止機構が異なる化合物であっても良い。

例えば、米国特許第 3,589,903 号、同第 4,546,075 号、同第 4,452,885 号、特開昭 59-57234 号、米国特許第 3,874,946 号、同第 4,756,999 号、特開平 9-288328 号、特開平

[0228]

As for addition quantity of these compound, range where with formation of the silver halide increase of print out silver does not become substantially problem is desirable, with ratio for compound which does not form the aforementioned activity halogen radical, maximum 150 % or less, furthermore it is a preferably 100 % or less, is desirable densely.

[0229]

Furthermore, compound which is known until recently as antifoggant is good being included by other than above-mentioned compound, in the silver salt optical thermal photograph dry imaging material of this invention, but with compound which can form reactivity kind which is similar to above-mentioned compound and it is good with compound where fog prevention mechanism differs.

You can list compound which is stated in for example U.S. Patent 3,589,903 number, same No. 4,546,075 number, same No. 4,452,885 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-57234 number, U.S. Patent 3,874,946 number, the

9-90550 号に記載されている化合物が挙げられる。

さらに、その他のカブリ防止剤としては、米国特許第 5,028,523 号及び欧州特許第 600,587 号、同第 605,981 号、同第 631,176 号に開示されている化合物が挙げられる。

#### 【0230】

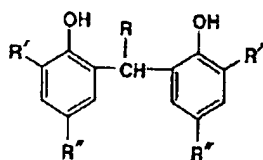
本発明に係る還元剤について説明する。

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料には内蔵させる好適な還元剤の例は、米国特許第 3,770,448 号、同第 3,773,512 号、同第 3,593,863 号、及び Research Disclosure(以後 RD と略す場合がある)17029 及び 29963 に記載されており、公知の還元剤の中から適宜選択して使用することが出来るが、有機銀塩に脂肪族カルボン酸銀塩を使用する場合には、2 個以上のフェノール基がアルキレン基または硫黄によって連結されたポリフェノール類、特にフェノール基のヒドロキシ置換位置に隣接した位置の少なくとも一つにアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基等)またはアシル基(例えばアセチル基、プロピオニル基等)が置換したフェノール基の 2 個以上がアルキレン基または硫黄によって連結されたビスフェノール類、例えば下記的一般式(A)で示される化合物が好ましい。

#### 【0231】

##### 【化 79】

一般式(A)



#### 【0232】

式中、R は水素原子、または炭素原子数 1~10 のアルキル基(例えば、イソプロピル基、ブチル基、2,4,4-トリメチルペンチル基等)を表し、R' 及び R'' は炭素原子数 1~5 のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、t-ブチル基等)を表す。

#### 【0233】

以下に一般式(A)で表される化合物の具体例を

same No. 4,756,999 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-288328 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-90550 number.

Furthermore, you can list compound which is disclosed in U.S. Patent 5,028,523 number and European Patent 600,587 number, same No. 605,981 number and same No. 631,176 number as other antifogant.

#### 【0230】

You explain concerning reductant which relates to this invention.

In silver salt optical thermal photograph dry imaging material of this invention example of preferred reductant which is built in, U.S. Patent 3,770,448 number, same No. 3,773,512 number, same No. 3,593,863 number, and research Disclosure (From now on RD there are times when you abbreviate. ) is stated in 17029, and 29963 selects appropriately from midst of reductant of public knowledge and uses is possible densely, but when aliphatic carboxylic acid silver salt is used for the organic silver salt, alkyl group (for example methyl group, ethyl group, propyl group, t-butyl group, cyclohexyl group etc) or compound which is shown with bisphenols, for example below-mentioned General Formula (A) where 2 or more of phenol group which acyl group (for example acetyl group, propanoyl group etc) substitutes are connected with alkylene group or sulfur is desirable in at least one of position where it is adjacent to hydroxy-substituted position of polyphenols, especially phenol group where phenol group of 2 or more is connected with alkylene group or sulfur.

#### 【0231】

[Chemical Formula 79]

#### 【0232】

In Formula, R displays alkyl group (for example isopropyl group, butyl group, 2,4,4-trimethyl pentyl group etc) of hydrogen atom, or the number of carbon atoms 1~10, R' and R'' display alkyl group (for example methyl group, ethyl group, t-butyl group etc) of number of carbon atoms 1~5.

#### 【0233】

embodiment of compound which below is displayed with

示すが、本発明はこれらに限定されない。

General Formula (A) is shown, but this invention is not limited in these.

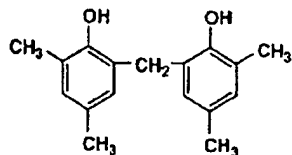
【0234】

[0234]

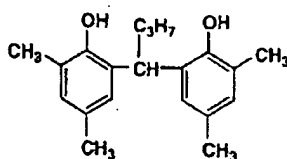
【化 80】

[Chemical Formula 80]

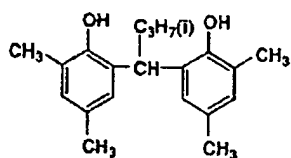
A-1



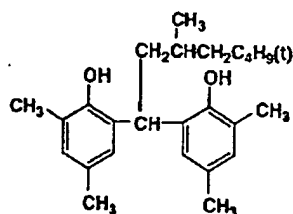
A-2



A-3



A-4



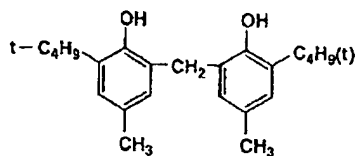
【0235】

[0235]

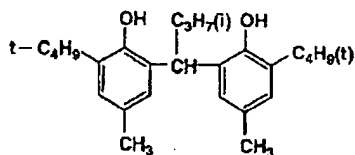
【化 81】

[Chemical Formula 81]

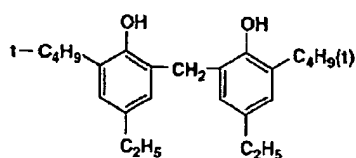
A-5



A-6



A-7



## 【0236】

その他、米国特許第 3,589,903 号、同第 4,021,249 号若しくは英国特許第 1,486,148 号各明細書及び特開昭 51-51933 号、同 50-36110 号、同 50-116023 号、同 52-84727 号若しくは特公昭 51-35727 号に記載されたポリフェノール化合物、例えば、2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジブromo-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル等の米国特許第 3,672,904 号に記載されたビスナフトール類、更に、例えば、4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、4-ベンゼンスルホンアミドナフトール等の米国特許第 3,801,321 号に記載されているようなスルホンアミドフェノールまたはスルホンアミドナフトール類も挙げることが出来る。

## 【0237】

前記一般式(A)で表される化合物を始めとする還元剤の使用量は好ましくは銀 1 モル当り  $1 \times 10^{-2}$ ~10 モル、特に  $1 \times 10^{-2}$ ~1.5 モルである。

## 【0236】

In addition, U.S. Patent 3,589,903 number, same No. 4,021,249 number or English Patent No. 1,486,148 number each specification and Japan Unexamined Patent Publication Showa 51- 51933 number, same 50 - 36,110, same 50 -116023, same is stated polyphenol chemical compound which, screw naphthol、 which is stated in for example 2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl、 6,6'-dibromo-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl or other U.S. Patent 3,672,904 number furthermore, also sulfonamide phenol or thekind of sulfonamide naphthol which is stated in for example 4- benzenesulfonamide phenol、 2- benzenesulfonamide phenol、 2,6-dichloro-4- benzenesulfonamide phenol、 4- benzenesulfonamide naphthol or other U.S. Patent 3,801,321 number is listed 52 - 84727or to Japan Examined Patent Publication Sho 51- 35727 number.

## 【0237】

amount used of reductant which begins compound which is displayed withaforementioned General Formula (A ) is preferably silver per mole  $1 \times 10^{-2}$ ~10 mole、 especially  $1 \times 10^{-2}$ ~1.5 mole



【0238】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に使用される還元剤の量は、有機銀塩や還元剤の種類、その他の添加剤によって変化するが、一般的には有機銀塩 1 モル当たり 0.05~10 モル好ましくは 0.1~3 モルが適当である。

また、この量の範囲内において、上述した還元剤は 2 種以上併用されてもよい。

本発明においては、前記還元剤を塗布直前に感光性ハロゲン化銀及び有機銀塩粒子及び溶媒からなる感光乳剤溶液に添加混合して塗布した方が、停滞時間による写真性能変動が小さく好ましい場合がある。

【0239】

本発明に係るバインダについて説明する。

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に好適なバインダとしては、透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。

親水性でも非親水性でもよい。

【0240】

本発明に係る光熱写真ドライイメージング材料の感光層に好ましいバインダはポリビニルアセタール類であり、特に好ましいバインダはポリビニルブチラールである。

また、上塗り層や下塗り層、特に保護層やバックコート層等の非感光層に対しては、より軟化温度の高いポリマーであるセルロースエステル類、特にトリアセチルセルロース、セルロースア

10<sup>-2</sup>~1.5 mole.

【0238】

Quantity of reductant which is used for silver salt optical thermal photograph dry imaging material of this invention changes with kind, other additive of organic silver salt and reductant, but organic silver salt per mole 0.05~10 mole preferably 0.1~3 mole is suitable generally.

In addition, reductant which description above is done 2 kinds or more maybe jointly used in inside range of this quantity.

Regarding to this invention, adding and mixing doing aforementioned reductant in photosensitive emulsion solution which consists of photosensitive silver halide and organic silver salt particle and solvent immediately before coating fabric, one which coating fabric is done, are times when photographic performance fluctuation is desirable small with the residence time.

【0239】

You explain concerning binder which relates to this invention.

In silver salt optical thermal photograph dry imaging material of this invention as preferred binder, with the transparent or semitransparent, generally with colorless, natural polymer synthesis resin and polymer and copolymer, in addition medium, for example: gelatin, gum arabic, poly which forms film (vinyl alcohol), hydroxyethyl cellulose, cellulose acetate, cellulose acetate butanoate, poly (vinyl pyrrolidone), casein, starch, poly (acrylic acid), poly (methyl methacrylic acid), poly (vinyl chloride), poly (methacrylic acid), copoly (styrene-maleic anhydride), copoly (styrene-acrylonitrile), copoly (styrene-butadiene), poly (vinyl acetal) (for example poly (vinyl formal) and poly (vinyl butyral)), poly (ester), poly (urethane), the phenoxy resin, poly (vinylidene chloride), poly (epoxide), poly (carbonate), poly (vinyl acetate), there are cellulose esters, poly (amide).

With hydrophilicity and it is good with non-hydrophilic.

【0240】

As for desirable binder with polyvinyl acetal, especially as for the desirable binder it is a poly (vinyl butyral) in photosensitive layer of optical thermal photograph dry imaging material which relates to this invention.

In addition, cellulose esters, especially triacetylcellulose, cellulose acetate butanoate or other polymer which is a polymer where the softening temperature is higher vis-a-vis overcoated layer and undercoating, especially protective

セテートブチレート等のポリマーが好ましい。

なお、必要に応じて、上記のバインダは 2 種以上を組み合わせ用いる。

【0241】

このようなバインダは、バインダとして機能するのに効果的な範囲で用いられる。

効果的な範囲は当業者が容易に決定しうる。

例えば、感光層において少なくとも有機銀塩を保持する場合の指標としては、バインダと有機銀塩との割合は 15:1~1:2、特に 8:1~1:1 の範囲が好ましい。

即ち、感光層のバインダ量が  $1.5\sim6\text{g/m}^2$  であることが好ましい。

更に好ましくは  $1.7\sim5\text{g/m}^2$  である。

$1.5\text{g/m}^2$  未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

【0242】

本発明に係る調色剤について説明する。

本発明に用いられる好適な色調剤の例は、Research Disclosure 第 17029 号、米国特許第 4,123,282 号、同第 3,994,732 号、同第 3,846,136 号および同第 4,021,249 号に開示されており、例えば、次のものがある。

【0243】

イミド類(例えば、スクシンイミド、フタルイミド、ナフタルイミド、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド);メルカプタン類(例えば、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール);フタラジノン誘導体またはこれらの誘導体の金属塩(例えば、フタラジノン、4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメチルオキシフタラジノン、及び 2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン);フタラジンとフタル酸類(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸)の組み合わせ;フタラジンとマレイン酸無水物、及びフタル酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸または o-フェニレン酸誘導体及びその無水物(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物)から選択される少なくとも 1 つの化合物との組み合わせ等が挙げられる。

特に好ましい色調剤としてはフタラジノンまたはフタラジンとフタル酸類、フタル酸無水物類の組み合わせである。

layer and back coat layer or other nonphotosensitive layer, is desirable.

Furthermore, it can use according to need, above-mentioned binder combining 2 kinds or more.

[0241]

This kind of binder in order to function as binder is used in effective range.

person skilled in the art can decide effective range easily.

Ratio of binder and organic silver salt 15: 1 - 1: 2, especially 8: 1 - 1: range of 1 is desirable as index when at least organic silver salt is kept in for example photosensitive layer.

Namely, binder quantity of photosensitive layer is 1.5 - 6  $\text{g/m}^2$ , it is desirable densely.

Furthermore it is a preferably  $1.7\sim5\text{g/m}^2$ .

1.5 There are times when under  $\text{g/m}^2$  concentration of unexposed part rises, greatly does not withstand use.

[0242]

You explain concerning tone medicine which relates to this invention.

Example of preferred colorant which is used for this invention, is disclosed in the research Disclosure No. 17029, U.S. Patent 4,123,282 number, same No. 3,994,732 number, same No. 3,846,136 number and same No. 4,021,249 number are for example following ones.

[0243]

imides (for example succinimide, phthalimide, naphthalimide, N-hydroxy-1,8-naphthalimide); mercaptans (for example 3-mercapto-1,2,4-triazole); phthalazinone derivative or metal salt of these derivative (for example phthalazinone, 4-(1-naphthyl) phthalazinone, 6-chloro phthalazinone, 5,7-dimethyl oxy phthalazinone, and 2 and 3-dihydro-1,4-phthalazine dione); combination of phthalazine and phthalic acid (for example phthalic acid, 4-methyl phthalic acid, 4-nitro phthalic acid and tetrachlorophthalic acid); you can list phthalazine and maleic acid anhydrous ones, and phthalic acid, 2,3-naphthalenedicarboxylic acid or o-phenylene acid derivative and combination etc with compound of at least one which is selected from its anhydride (for example phthalic acid, 4-methyl phthalic acid, 4-nitro phthalic acid and tetrachlorophthalic acid anhydrous ones).

Especially it is a combination of phthalazinone or phthalazine and phthalic acid and phthalic acid anhydrous ones as desirable colorant.

【0244】

尚、従来医療診断用の出力画像の色調に関しては、冷調な画像調子の方が、レントゲン写真の判読者にとってよりの確な記録画像の診断観察結果が得やすいと言われている。

ここで、冷調な画像調子とは、純黒調もしくは黒画像が青味を帯びた青黒調であり、温調な画像調子とは、黒画像が褐色味を帯びた温黒調であることを言う。

【0245】

色調に関しての用語「より冷調な画像調子」及び「より温調な画像調子」は、最低濃度  $D_{min}$  および光学濃度  $D=1.0$  における JIS Z 8729 で規定される色相角  $h_{ab}$  により求められる。

色相角  $h_{ab}$  は JIS Z 8701 で規定される XYZ 表色系または三刺激値  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  または  $X_{10}$ 、 $Y_{10}$ 、 $Z_{10}$  から、JIS Z 8729 で規定される  $L^*a^*b^*$  表色系の色座標  $a^*$ 、 $b^*$  を用いて  $h_{ab} = \tan^{-1}(b^*/a^*)$  により表現できる。

【0246】

本発明において、好ましい  $h_{ab}$  の範囲は  $180^\circ < h_{ab} < 270^\circ$  であり、さらに好ましくは  $200^\circ < h_{ab} < 270^\circ$ 、最も好ましくは  $220^\circ < h_{ab} < 270^\circ$ 。

【0247】

本発明に用いられる染料について説明する。

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料においては、感光層を透過する光の量または波長分布を制御するために感光層と同じ側または反対の側にフィルター層を形成するか、感光層に染料または顔料を含有させることが好ましい。

【0248】

本発明に用いられる染料としては、感光材料の感色性に応じて種々の波長領域の光を吸収する公知の化合物が使用できる。

【0249】

例えば、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を赤外光による画像記録材料とする場合には、特願平 11-255557 号に開示されているようなチオピリリウム核を有するスクアリリウム染料(本明細書ではチオピリリウムスクアリリウム染料と呼ぶ)及びピリリウム核を有するスクアリリウム染料(本明細書ではピリリウムスクアリリウム染料と呼ぶ)、又スクアリリウム染料に類

【0244】

Furthermore until recently in regard to color of output image for the medical diagnosis, that cold tone image condition, diagnosis observed result of precise recorded image is easier to obtain for format reader of Roentgen photograph, it is said.

Here, cold tone image condition, at blue black pitch where pure black pitch or black image have blueness, temperature adjustment image condition is warm black pitch where black image has brown taste, you say densely.

【0245】

term in regard to color "From cold tone image condition" and as for "From temperature adjustment image condition", it is furthermore sought from hue  $h_{ab}$  which is stipulated with minimum density  $D_{min}$  and JIS Z 8729 in optical density  $D=1.0$ .

It can express hue  $h_{ab}$  with  $h_{ab} = \tan^{-1}(b^*/a^*)$  from XYZ surface color system or tristimulus value  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  or  $X_{10}$ 、 $Y_{10}$ 、 $Z_{10}$  which are stipulated with JIS Z 8701, making use of the color coordinate  $a^*$ 、 $b^*$  of  $L^*a^*b^*$  surface color system which is stipulated with JIS Z 8729.

【0246】

Regarding to this invention, range of desirable  $h_{ab}$   $180^\circ < h_{ab}$

【0247】

You explain concerning dye which is used for this invention.

Regarding silver salt optical thermal photograph dry imaging material of this invention, in order to control quantity or wavelength distribution of light which transmits the photosensitive layer it forms filter layer on same side, or as photosensitive layer or opposite side contains dye or pigment in photosensitive layer densely it is desirable.

【0248】

As dye which is used for this invention, you can use compound of the public knowledge which absorbs light of various wavelength domain according to color sensitivity of photosensitive material.

【0249】

When silver salt optical thermal photograph dry imaging material of for example this invention it makes image recording material with infrared light, squarylium dye which possesses kind of thiopyrylium nucleus which is disclosed in Japan Patent Application Hei 11-255557 number (With this specification it calls thiopyrylium squarylium dye) and squarylium dye which possesses pyrylium nucleus (With this specification it calls pyrylium squarylium dye), uses

似したチオピリリウムクロコニウム染料、またはピリリウムクロコニウム染料を使用することが好ましい。

【0250】

尚、スクアリリウム核を有する化合物とは、分子構造中に 1-シクロブテン-2-ヒドロキシ-4-オンを有する化合物であり、クロコニウム核を有する化合物とは分子構造中に 1-シクロペンテン-2-ヒドロキシ-4,5-ジオンを有する化合物である。

ここで、ヒドロキシル基は解離していてもよい。

以下本明細書ではこれらの色素を便宜的に一括してスクアリリウム染料とよぶ。

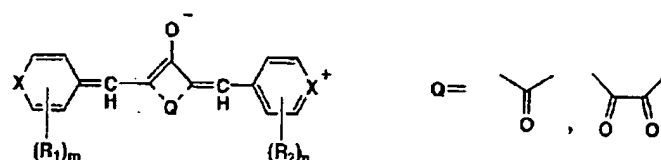
【0251】

中でも、本発明に好ましく用いられる一般式(B)で表される化合物について説明する。

【0252】

【化 82】

一般式(1)



【0253】

式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は各々、置換基を表す。

前記置換基には特に制限はないが、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ターシャリーブチル基、メキシエチル基、メキシエトキシエチル基、2-エチルヘキシル基、2-ヘキシルデシル基、ベンジル基等)、アリール基(例えばフェニル基、4-クロロフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基等)であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましく、ターシャリーブチル基であることが特に好ましい。

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は共同して環を形成してもよい。

m、nは各々0から4の整数を表し、2以下であることが好ましい。

尚、染料として特開平 8-201959 号の化合物も好ましく使用できる。

thiopyrylium croconium dye、 or pyrylium croconium dye which in addition resembles to squarylium dye densely is desirable.

【0250】

Furthermore compound which possesses squarylium nucleus, in molecular structure with the compound which it possesses 1-cyclobutene -2- hydroxy-4- on, compound which possesses croconium nucleus is compound which it possesses 1-cyclopentene -2- hydroxy-4,5-dion in molecular structure.

Here, hydroxyl group has been allowed to have done dissociated.

With below this specification lumping together these dye conveniently, it calls squarylium dye.

【0251】

Even among them, you explain concerning compound which is displayed with General Formula (B) which is desirably used for this invention.

【0252】

【Chemical Formula 82】

【0253】

In Formula, R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> each, displays substituent.

There is not especially restriction in aforementioned substituent. alkyl group (for example methyl group、ethyl group、isopropyl group、tertiary butyl group、methoxyethyl group、methoxy ethoxyethyl group、2-ethylhexyl group、2- hexyl decyl group、benzyl group etc), it is a aryl group (for example phenyl group、4-chlorophenyl group、2,6-dimethylphenyl group etc), it is desirable densely, it is a alkyl group, it is more desirable densely, it is a tertiary butyl group, especially it is desirable densely.

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> cooperating, may form ring.

m、n displays integer of each 0 to 4, they are 2 or less, it is desirable densely.

Furthermore you can use also compound of Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-201959 number desirably as dye.

[0254]

以下に一般式(B)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0254]

embodiment of compound which below is displayed with General Formula (B) is shown, but this invention is not limited in these.

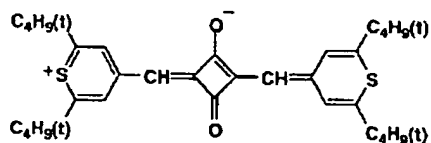
[0255]

[0255]

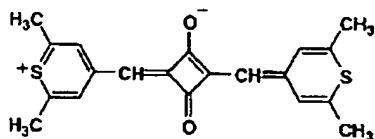
[化 83]

[Chemical Formula 83]

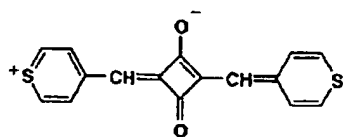
1-1



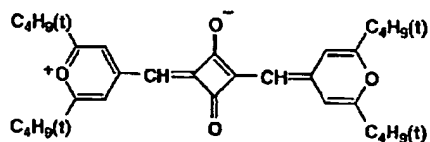
1-2



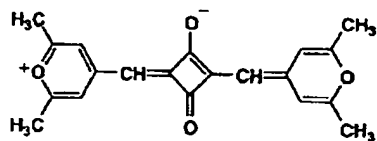
1-3



1-4



1-5



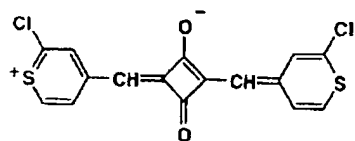
[0256]

[0256]

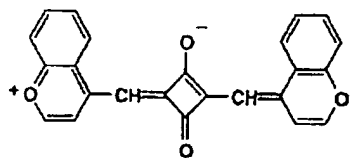
[化 84]

[Chemical Formula 84]

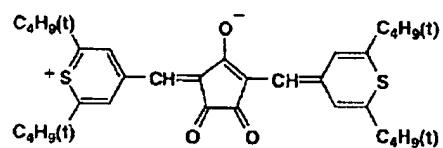
1-6



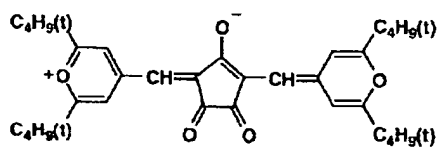
1-7



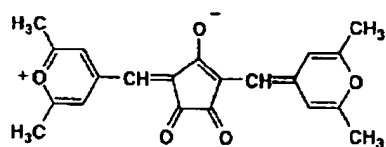
1-8



1-9



1-10



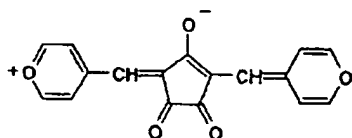
【0257】

【化 85】

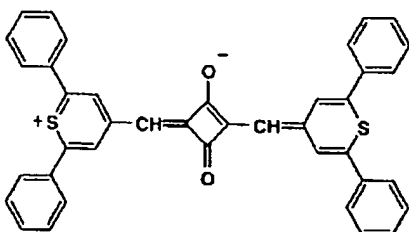
[0257]

[Chemical Formula 85]

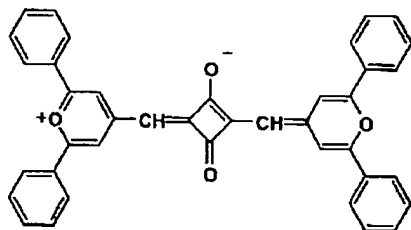
1-11



1-12



1-13



【0258】

本発明に用いられる塗布技術について説明する。

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、上述した各構成層の素材を溶媒に溶解または分散させた塗布液を作り、それら塗布液を複数同時に重層塗布した後、加熱処理を行って形成されることが好ましい。

ここで「複数同時に重層塗布」とは、各構成層（例えば感光層、保護層）の塗布液を作製し、これを支持体へ塗布する際に各層個別に塗布、乾燥の繰り返しをするのではなく、同時に重層塗布を行い乾燥する工程も同時に行える状態で各構成層を形成しうることを意味する。

即ち、下層中の全溶剤の残存量が 70 質量%以下となる前に、上層を設けることである。

【0259】

各構成層を複数同時に重層塗布する方法には

【0258】

You explain concerning coating fabric technology which is used for this invention.

silver salt optical thermal photograph dry imaging material of this invention material of each constituent layer which description above is done makes coating solution which in solvent it melts or disperses, those coating solution plural simultaneously double layer coating after doing, does heat treatment and is formed densely is desirable.

"plural simultaneously double layer coating " With, it produces coating solution of each constituent layer (for example photosensitive layer、 protective layer ) here, when coating fabric doing this to support, it is not each layer individually to repeat coating fabric、 drying, it does double layer coating simultaneously and it can form each constituent layer with state which can do also step which is dried simultaneously, it means densely.

Namely, before residual amount of all solvent in bottom layer becomes 70 mass % or less, it is to provide top layer.

【0259】

Each constituent layer plural simultaneously as for especially

特に制限はなく、例えばバーコーター法、カーテンコート法、浸漬法、エアークナイフ法、ホッパー塗布法、エクストリュージョン塗布法などの公知の方法を用いることができる。

これらのうちより好ましくはエクストリュージョン塗布法と呼ばれる前計量タイプの塗布方式である。

該エクストリュージョン塗布法はスライド塗布方式のようにスライド面での揮発がないため、精密塗布、有機溶剤塗布に適している。

この塗布方法は感光層を有する側について述べたが、バックコート層を設ける際、下引きとともに塗布する場合についても同様である。

[0260]

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に適用される現像条件について説明する。

[0261]

本発明に於いて、現像条件は使用する機器、装置、或いは手段に依存して変化するが、典型的には適した高温に於いて像様に露光した光熱写真ドライイメージング材料を加熱することを伴う。

露光後に得られた潜像は、中程度の高温(例えば、約 80~200℃、好ましくは約 100~200℃)で十分な時間(一般には約 1 秒~約 2 分間)、熱現像感光材料を加熱することにより現像することができる。

[0262]

加熱温度が 80℃以下では短時間に十分な画像濃度が得られず、又 200℃以上ではバインダが溶融し、ローラーへの転写など、画像そのものだけでなく搬送性や、現像機等へも悪影響を及ぼす。

加熱することで有機銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応により銀画像を生成する。

この反応過程は、外部からの水等の処理液の一切の供給なしに進行する。

[0263]

restriction it is not can use for example bar coating method, curtain coating method, immersion method, air knife method, hopper painting method, extrusion painting method or other known method to method which double layer coating is done.

Before being called more preferably extrusion painting method among these, it is a coating system of weighing type.

said extrusion painting method like slide coating system because there is not a volatilization with slide surface, is suitable for precision coating fabric, organic solvent coating fabric.

You expressed this application method concerning side which possesses the photosensitive layer, but occasion where back coat layer is provided, when with the subbing coating fabric it does, being attached, it is similar.

[0260]

You explain concerning development condition which is applied to silver salt optical thermal photograph dry imaging material of this invention.

[0261]

Regarding to this invention, development condition changes depending on equipment, equipment, or means which is used,, but regarding to high temperature which is suited in typical, it heats optical thermal photograph dry imaging material which it exposes to image design it accompanies densely.

After exposing you can develop latent image which is acquired, sufficient time (Generally approximately 1 second~approximately 2 min), by heating photothermographic material with high temperature (for example approximately 80 - 200 \*, preferably approximately 100 - 200\*) of medium extent.

[0262]

heating temperature with 80 \*or below sufficient image density is not acquired by short time, in addition with 200 \*or higher binder melts, causes adverse effect to also the transport property and developing machine etc, not only a image itself such as copying to roller.

silver image is formed by fact that it heats organic silver salt (It functions as oxidant.) with with redox reaction between reductant.

This reaction process advances to all supply none of water or other treatment solution from the outside.

[0263]



加熱する機器、装置、或いは手段はホットプレート、アイロン、ホットローラー、炭素または白色チタン等を用いた熱発生器として典型的な加熱手段で行ってよい。

より好ましくは本発明に係わる保護層の設けられた熱現像感光材料は、保護層を有する側の面を加熱手段と接触させ加熱処理するのが、均一な加熱を行う上で、又熱効率、作業性の点などから好ましく、該面をヒートローラに接触させながら搬送し加熱処理して現像することが好ましい。

【0264】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に記録時の露光条件について説明する。

【0265】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料の露光は、当該感材に付与した感色性に対し適切な光源を用いることが望ましい。

例えば、当該感材を赤外光に感じ得るものとした場合は、赤外光域ならば如何なる光源にも適用可能であるが、レーザパワーがハイパワーである事や、感光材料を透明にできる等の点から、赤外半導体レーザ(780nm、820nm)がより好ましく用いられる。

【0266】

本発明において、露光はレーザ走査露光により行うことが好ましいが、その露光方法には種々の方法が採用できる。

例えば、第 1 の好ましい方法として、感光材料の露光面と走査レーザ光のなす角が実質的に垂直になることがないレーザ走査露光機を用いる方法が挙げられる。

【0267】

ここで、「実質的に垂直になることがない」とはレーザ走査中に最も垂直に近い角度として好ましくは 55 度以上 88 度以下、より好ましくは 60 度以上 86 度以下、更に好ましくは 65 度以上 84 度以下、最も好ましくは 70 度以上 82 度以下であることをいう。

【0268】

レーザ光が、感光材料に走査されときの感光材料露光面でのビームスポット直径は、好ましく

equipment、equipment、or means which it heats may do with typical heating means as the heater which uses hot plate、iron、hot roller、carbon or white titanium etc.

As for photothermographic material where protective layer which relates to more preferably this invention is provided, contacting with heating means, heat treatment to do surface the side which possesses protective layer, in addition it is desirable from the point etc of thermal efficiency、workability, while contacting heat roll, conveys said aspect and when doing uniform heating, heat treatment does and develops densely is desirable.

【0264】

You explain concerning exposure condition when recording in silver salt optical thermal photograph dry imaging material of this invention.

【0265】

Exposure of silver salt optical thermal photograph dry imaging material of this invention uses the appropriate light source vis-a-vis color sensitivity which is granted to this said sensitive material, it is desirable densely.

When can feel for example this said sensitive material in infrared light, if they are infrared light limits, it is applicable in every light source, but from or other point which can designate thing and photosensitive material where laser power is high power as transparent, it can use infrared semiconductor laser (780 nm、820 nm ) more desirably.

【0266】

Regarding to this invention, it exposes with laser scanning light exposure , it is desirable densely, but you can adopt to exposure method various methods.

As for example first preferred method, exposed surface of photosensitive material and angle which scan laser light forms substantially become vertical and you can list method which uses laser scanning lamp where densely is not.

【0267】

Here, below preferably 55 degrees or more 88 degrees and below more preferably 60 degrees or more 86 degrees, furthermore it is 8 second or less above preferably 65 degrees or more 84 degrees or less、most preferably 70 degrees "Substantially it becomes vertical, densely is not." with as angle which is closest in the laser scan vertically, you say densely.

【0268】

When laser light, scan being done in photosensitive material, beam spot diameter with the photosensitive material exposed

は 200  $\mu\text{m}$  以下、より好ましくは 100  $\mu\text{m}$  以下である。

これは、スポット径が小さい方がレーザ入射角度の垂直からのずらし角度を減らせる点で好ましい。

なお、ビームスポット直径の下限は 10  $\mu\text{m}$  である。

このようなレーザ走査露光を行うことにより干渉縞様のムラの発生等のような反射光に係る画質劣化を減じることが出来る。

#### 【0269】

また、第 2 の方法として、本発明における露光は縦マルチである走査レーザ光を発するレーザ走査露光機を用いて行うことも好ましい。

縦単一モードの走査レーザ光に比べて干渉縞様のムラの発生等の画質劣化が減少する。

#### 【0270】

縦マルチ化するには、合波による、戻り光を利用する、高周波重畳をかける、などの方法がよい。

なお、縦マルチとは、露光波長が単一でないことを意味し、通常露光波長の分布が 5nm 以上、好ましくは 10nm 以上になるとよい。

露光波長の分布の上限には特に制限はないが、通常 60nm 程度である。

#### 【0271】

更に、第 3 の態様としては、2 本以上のレーザを用いて、走査露光により画像を形成することも好ましい。

#### 【0272】

このような複数本のレーザを利用した画像記録方法としては、高解像度化、高速化の要求から 1 回の走査で複数ラインずつ画像を書き込むレーザプリンタやデジタル複写機の画像書込み手段で使用されている技術であり、例えば特開昭 60-166916 号公報等により知られている。

これは、光源ユニットから放射されたレーザ光をポリゴンミラーで偏向走査し、 $f\theta$  レンズ等を介して感光体上に結像する方法であり、これはレーザイメージャなどと原理的に同じレーザ走査光学

surface is preferably 200  $\mu\text{m}$  or less、more preferably 100  $\mu\text{m}$  or less.

As for this, one where spot diameter is small decreases offset angle from verticality of laser incident angle, it is desirable in point.

Furthermore, lower limit of beam spot diameter is 10  $\mu\text{m}$ .

Relates, to occurrence or other reflected light of interference fringe way image deterioration which unevenness by doing this kind of laser scanning light exposure is reduced, it is possible densely.

#### 【0269】

In addition, exposure in this invention as second method, doing making use of laser scanning lamp which gives out scan laser light which is a vertical multi is desirable.

In comparison with scan laser light of vertical single mode occurrence or other image deterioration of interference fringe way unevenness decreases.

#### 【0270】

To vertical multi it converts, with combination wave, the return light is utilized, high frequency superimposition is applied, or other method is good.

Furthermore, vertical multi, exposure wavelength is not single, it means densely, usually amount fabric of exposure wavelength 5 nm or greater、preferably 10 nm or greater should have become.

There is not especially restriction in upper limit of amount fabric of exposure wavelength. They are usually 60 nm extent.

#### 【0271】

Furthermore, as embodiment of third, also it is desirable to form image making use of laser of 2 or more, with scanning light exposure.

#### 【0272】

As image recording method of utilizing this kind of multiple laser, from demand for resolution increase、acceleration each plural line with technology which is used with image entry means of laser printer and digital copier which write image, it is informed with scan of one time by for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-166916 disclosure etc.

laser light which is emitted from light source unit deflection scan it does this, with polygonal mirror, through  $f\theta$  lens etc, with method which the imaging is done, this is same scanned laser light study device laser imager etc and to principle on

装置である。

【0273】

レーザープリンタやデジタル複写機の画像書込み手段における感光体上へのレーザー光の結像は、1回の走査で複数ラインずつ画像を書き込むという用途から、一つのレーザー光の結像位置から1ライン分ずらして次のレーザー光が結像されている。

具体的には、二つの光ビームは互いに副走査方向に像面上で数  $10\mu\text{m}$  オーダーの間隔で近接しており、印字密度が400dpi(本発明においては、1インチ即ち、2.54cm 当たりに1ドットの印字密度のことをdpi(ドットパーインチ)と定義する)で2ビームの副走査方向ピッチは  $63.5\mu\text{m}$ 、600dpiで  $42.3\mu\text{m}$  である。

このような、副走査方向に解像度分ずらした方法とは異なり、本発明では同一の場所に2本以上のレーザーを入射角を変え露光面に集光させ画像形成することを特徴としている。

この際の、通常の1本のレーザー(波長  $\lambda$  [nm])で書き込む場合の露光面での露光エネルギーが  $E$  である場合に、露光に使用する  $N$  本のレーザーが同一波長(波長  $\lambda$  [nm])、同一露光エネルギー( $E_n$ )とした場合、 $0.9 \times E \leq E_n \times N \leq 1.1 \times E$  の範囲にするのが好ましい。

このようにすることにより、露光面ではエネルギーは確保されるが、それぞれのレーザー光の画像形成層への反射は、レーザーの露光エネルギーが低いと低減され、ひいては干渉縞の発生が抑えられる。

【0274】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0275】

実施例1

〔下引済み写真用支持体の作製〕(PET 下引済み写真用支持体の作製)市販の2軸延伸熱固定済みの厚さ  $175\mu\text{m}$  の、光学濃度で0.170(コニカ株式会社製デンストメータ PDA-65 にて測定)に青色着色した PET フィルムの両面に  $8\text{W}/\text{m}^2$ ・分のコロナ放電処理を施し、一方の面に下記下引塗布液 a-1 を乾燥膜厚  $0.8\mu\text{m}$  になるように塗設し乾燥させて下引き層 A-1 とし、また反対側の面に下記下引塗布液 b-1 を乾燥膜厚  $0.8\mu\text{m}$  になるように塗設し乾燥させて下引き

photosensitive material.

【0273】

As for imaging of laser light to on photosensitive material in image entryseeing means of laser printer and digital copier, from application that, the one-line portion shifting from image forming position of laser light of one, at a time the plural line writes image with scan of one time, following laser light is done imaging.

Concretely, as for light beam of two in return scan direction on image plane proximity we have done mutually with spacing of several  $10\mu\text{m}$  order, printing density is 400 dpi (Regarding to this invention, dpi (dot per inch) with it defines printing density saw of 1 dot in 1 inch namely 2.54 per cm.) and return scan direction pitch of 2 beam is  $42.3\mu\text{m}$  with  $63.5\mu\text{m}$ 、600 dpi.

This kind of, resolution amount unlike method which was shifted in the return scan direction, with this invention in same site laser of 2 or more it changes incident angle and light collection does in exposed surface and image formation does densely it has made feature.

In this case, when exposure energy with exposed surface when you write with the laser (wavelength;  $\lambda$ ) of conventional 1 is  $E$ , when laser of  $N$  book which is used for exposure same wavelength (wavelength;  $\lambda$ ), same exposure energy ( $E_n$ ) with it does, it is desirable to put in range of  $0.9 \times E \leq E_n \times N \leq 1.1 \times E$ .

With exposed surface as for energy it is guaranteed by making this way, but reflection to image-forming layer of respective laser light is decreased, because exposure energy of laser is low, you can hold down the occurrence of consequently interference fringe.

【0274】

【Working Example(s)】

Below, listing Working Example, you explain this invention, but this invention is not limited in these.

【0275】

Working Example 1

With optical density of thickness  $175\mu\text{m}$  of "Production of subbing being completed photography support" [Production of PET subbing being completed photography support] commercial biaxial drawing heat-set being completed blue is colored it administered corona treatment of equivalent to  $8\text{W}/\text{m}^2$  to both surfaces of PET film which in 0.170 (Konica Corporation (DB 69-055-2815)) make it measures with densitometer PDA-65), in order to become dry film thickness  $0.8\mu\text{m}$ , coating it did below-mentioned undercoating solution a-1 in one surface and dried and made subbing layer

層 B-1 とした。

A-1, in addition in surface of the opposite side below-mentioned undercoating solution b-1 in order to become dry film thickness 0.8  $\mu\text{m}$ , the coating it did and dried it made subbing layer B-1.

【0276】

[0276]

《下引塗布液a-1》ブチルアクリレート(30質量%)t-ブチルアクリレート(20質量%)スチレン(25質量%)2-ヒドロキシエチルアクリレート(25質量%) の共重合体ラテックス液(固形分30%) C-1	270 g 0.6g
[undercoating solution a - 1] butyl acrylate (30 mass %) t-butyl acrylate (20 mass %) styrene (25 mass %) 2-hydroxyethyl acrylate copolymer latex solution (solid component 30 %) C - 1 of (25 mass % )	270 g 0.6g
ヘキサメチレン-1, 6-ビス(エチレンウレア)	0.8g
hexamethylene - 1,6 - screw (ethylene urea )	0.8 g
水で1lに仕上げる《下引塗布液b-1》ブチルアクリレート(40質量%)スチレン(20質量%)グリシジルアクリレート(40質量%) の共重合体ラテックス液(固形分30%) C-1	270 g 0.6g
copolymer latex solution (solid component 30 %) C - 1 of [undercoating solution b - 1] butyl acrylate (40 mass %) styrene (20 mass %) glycidyl acrylate (40 mass %) which with the water is finished in 1 l	270 g 0.6g
ヘキサメチレン-1, 6-ビス(エチレンウレア)	0.8g
hexamethylene - 1,6 - screw (ethylene urea )	0.8 g
水で1lに仕上げる	
With water in 1 l it finishes	

引き続き、下引き層 A-1 及び下引き層 B-1 の上表面に、 $8\text{W/m}^2$  分のコロナ放電を施し、下引き層 A-1 の上には、下記下引上層塗布液 a-2 を乾燥膜厚  $0.1\mu\text{m}$  になる様に下引上層 A-2 として、下引き層 B-1 の上には下記下引上層塗布液 b-2 を乾燥膜厚  $0.8\mu\text{m}$  になる様に帯電防止機能をもつ下引上層 B-2 として塗設した。

Continuously, it administered corona discharge of equivalent to  $8\text{W/m}^2$  to top surface of subbing layer A-1 and subbing layer B-1, coating it did on subbing layer A-1 as subbing top layer B-2 which has antistatic function on subbing layer B-1 in order to become the dry film thickness  $0.1\mu\text{m}$ , with below-mentioned subbing top layer coating solution a-2 as subbing top layer A-2, in order to become dry film thickness  $0.8\mu\text{m}$ , below-mentioned subbing top layer coating solution b-2.

【0277】

[0277]

《下引上層塗布液a-2》	
[subbing top layer coating solution a - 2]	
ゼラチン 0. C-1 C-2 C-3 シリカ粒子(平均粒径 $3\mu\text{m}$ )	4g/m <sup>2</sup> になる質量 0.2g 0.2g 0.1g 0.1g
gelatin 0.C - 1 C - 2 C - 3 silica particle (average particle diameter $3\mu\text{m}$ )	mass 0.2g 0.2g 0.1 g 0.1 g which

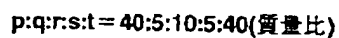
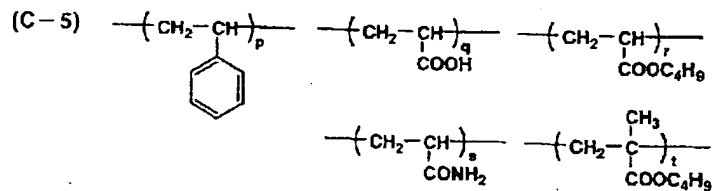
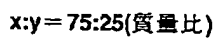
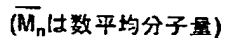
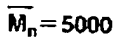
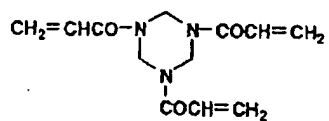
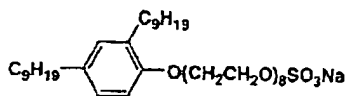
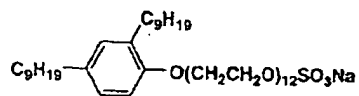
	becomes 4 g/m <sup>2</sup>
水で1lに仕上げる《下引上層塗布液b-2》C-4 C-5を成分とするラテックス液(固形分20%)	60g 80g
latex liquid which designates [subbing top layer coating solution b - 2 ] C - 4 C - 5 which with water is finished in 1 l as component (solid component 20 % )	60 g 80g
硫酸アンモニウム C-6 ポリエチレングリコール(重量平均分子量600)	0. 5g 12g 6g
ammonium sulfate C - 6 polyethylene glycol (weight average molecular weight 600 )	0.5 g 12g 6g
水で1lに仕上げる	
With water in 1 l it finishes	

【0278】

[0278]

【化 86】

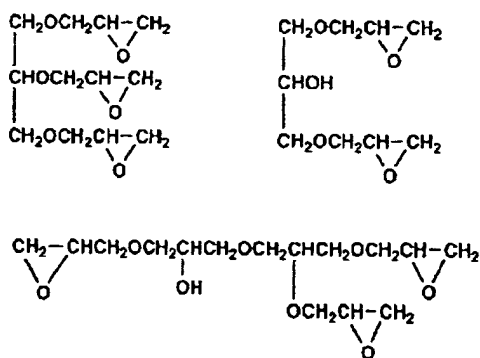
[Chemical Formula 86]



[0279]

[Chemical Formula 87]

(C-6)



の3種の混合物

【0280】

《バック面側塗布》メチルエチルケトン (MEK)830g を攪拌しながら、セルロースアセートブチレート (Eastman Chemical 社、CAB381-20)84.2g およびポリエステル樹脂 (Bostic 社、VitelPE2200B)4.5g を添加し、溶解した。

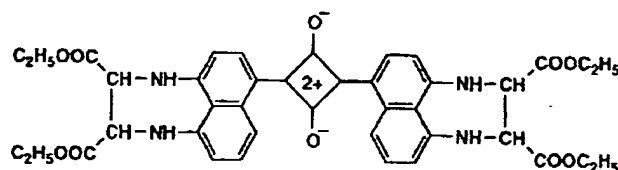
次に、溶解した液に、0.30g の赤外染料1を添加し、さらにメタノール 43.2g に溶解した F 系活性剤(旭硝子社、サーフロン KH40)4.5g と F 系活性剤(大日本インク社、メガファグ F120K)2.3g を添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。

最後に、メチルエチルケトンに1質量%の濃度でディソルバ型ホモナイザにて分散したシリカ (W.R.Grace 社、シロイド 64×6000)を75g 添加、攪拌しバック面側用の塗布液を調製した。

【0281】

【化 88】

赤外染料1



【0282】

このように調製した、バック面塗布液を、乾燥膜厚が 3.5 μm になるように押し出しコーターにて

【0280】

While [back surface coating] methylethyl ketone (MEK) agitating 830 g, cellulose acetate butanoate (Eastman Chemical corporation, CAB38 1- 20 ) 84.2 g and polyester resin (Bostic corporation, VitelPE2200B ) it added 4.5 g, melted.

Until next, it adds infrared dye 1 of 0.30 g to liquid which is melted, furthermore F-based surfactant which is melted in methanol 43.2g (Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888 ) corporation, Surfron KH40 ) 4.5 g and F-based surfactant (Dainippon Ink & Chemicals corporation, mega ファグ F120K ) it adds 2.3 g, melts it agitated in the fully.

Lastly, 75 g it added, agitated silica (W.R.Grace corporation, Syloid 64 X 6000 ) which in methylethyl ketone with concentration of 1 mass% is dispersed with D. sol バ type homogenizer and manufactured coating solution for back surface sude.

【0281】

【Chemical Formula 88】

【0282】

This way it manufactured, in order back surface coating solution, for dry film thickness to become 3.5 μm, coating

塗布、乾燥を行った。

乾燥温度 100℃、露点温度 10℃の乾燥風を用いて 5 分間かけて乾燥した。

【0283】

fabric, drying was done with extrusion coater .

5 min applying making use of dry air of drying temperature 100 °C, dew point temperature 10 °C, it dried.

[0283]

《感光性ハロゲン化銀乳剤Aの調製》(A1)フェニルカルバモイル化ゼラチン	88. 3g		
[Manufacturing photosensitive silver halide emulsion A ] (A1 ) phenyl carbamoylated gelatin	88.3 g		
化合物(A) (10%メタノール水溶液)	10ml		
compound (A ) (10% methanol water solution)	10 ml		
臭化カリウム	0. 32g		
potassium bromide	0.32 g		
水で5429mlに仕上げる(B1)0. 67mol/L硝酸銀水溶液 (C1)	2635ml		
With water it finishes in 5429 ml, (B1 ) 0.67 mol/l silver nitrate aqueous solution (C1 )	2635 ml		
臭化カリウム	51. 55g		
potassium bromide	51.55 g		
沃化カリウム	1. 47g		
potassium iodide	1.47 g		
水で660mlに仕上げる(D1)			
With water it finishes in 660 ml (D1 )			
臭化カリウム	154. 9g		
potassium bromide	154.9 g		
沃化カリウム	4. 41g		
potassium iodide	4.41 g		
塩化イリジウム(1%溶液)	0. 93ml		



iridium chloride (1% solution )	0.93 ml		
水で1982mlに仕上げる(E1)0.4mol/L臭化カリウム水溶液 (F1)	下記銀電位制御量		
With water it finishes in 1982 ml, (E1 ) 0.4 mol/l aqueous potassium bromide solution (F1 )	Below-mentioned silver potential control quantity		
水酸化カリウム	0.71g		
potassium hydroxide	0.71 g		
水で20mlに仕上げる(G1)56%酢酸水溶液 (H1)	18.0ml		
With water it finishes in 20 ml, (G1 ) 56% aqueous acetic acid solution (H1 )	18.0 ml		
無水炭酸ナトリウム	1.72g		
anhydrous sodium carbonate	1.72 g		
水で151mlに仕上げる			
With water in 151 ml it finishes			
化合物(A):HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -(CH(CH <sub>3</sub> ))	CH <sub>2</sub> O)	17-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	m
CH(CH <sub>3</sub> ) compound (A):HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -	CH <sub>2</sub> O)	17-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	H
(m+n=5~7)			mH
(m+n=5~7)			

特公昭 58-58288 号、同 58-58289 号に示される混合攪拌機を用いて溶液(A1)に溶液(B1)の 1/4 量及び溶液(C1)全量を温度 45℃、pAg8.09に制御しながら、同時混合法により 4 分 45 秒を要して添加し、核形成を行った。

1 分後、溶液(F1)の全量を添加した。

この間 pAg の調整を(E1)を用いて適宜行った。

6 分間経過後、溶液(B1)の 3/4 量及び溶液(D1)の全量を、温度 45℃、pAg8.09に制御しながら、同時混合法により 14 分 15 秒かけて添加した。

5 分間攪拌した後、40℃に降温し、溶液(G1)を

While in solution (A1 ) controlling 1/4 quantity and solution (C1 ) total amount of solution (B1 ) in temperature 45 °C、pAg 8.09 Japan Examined Patent Publication Sho 58-58288 number, same making use of the mixer which is shown in 58 - 58289, requiring 4 min 45 second with simultaneous mixing method ,it added, did nucleus formation .

1 min later, total amount of solution (F1 ) was added.

You adjusted pAg at this time making use of (E1 ) as needed.

While 6 -minute after elapsing, controlling 3/4 quantity of solution (B1 ) and total amount of solution (D1 ), in temperature 45 °C、pAg 8.09, 14 min 15 second applying with simultaneous mixing method , it added.

5 min after agitating, 40 °C cooling it did, total amount added

全量添加し、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。

沈降部分 2000ml を残して上澄み液を取り除き、水を 10 リットル加え、攪拌後、再度ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。

沈降部分 1500ml を残し、上澄み液を取り除き、更に水を 10 リットル加え、攪拌後、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。

沈降部分 1500ml を残し、上澄み液を取り除いた後、溶液(H1)を加え、60°Cに昇温し、更に 120 分攪拌した。

最後に pH が 5.8 になるように調整し、銀量 1 モル当たり 1161g になるように水を添加し、感光性ハロゲン化銀乳剤 A を得た。

この乳剤は平均粒子サイズ 0.058  $\mu$ m、粒子サイズの変動係数 12%、[100]面比率 92%の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

【0284】

《感光性ハロゲン化銀乳剤 B の調製》特公昭 58-58288 号、同 58-58289 号に示される混合攪拌機を用いて溶液(A1)に溶液(B1)の 1/4 量及び溶液(C1)全量を温度 40°C、pAg8.09 に制御しながら、同時混合法により 4 分 45 秒を要して添加し、核形成を行った。

1 分後、溶液(F1)の全量を添加した。

この間 pAg の調整を(E1)を用いて適宜行った。

6 分間経過後、溶液(B1)の 3/4 量及び溶液(D1)の全量を、温度 45°C、pAg8.09 に制御しながら、同時混合法により 14 分 15 秒かけて添加した。

5 分間攪拌した後、40°Cに降温し、溶液(G1)を全量添加し、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。

沈降部分 2000ml を残して上澄み液を取り除き、水を 10 リットル加え、攪拌後、再度ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。

沈降部分 1500ml を残し、上澄み液を取り除き、更に水を 10 リットル加え、攪拌後、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。

沈降部分 1500ml を残し、上澄み液を取り除いた後、溶液(H1)を加え、60°Cに昇温し、更に 120 分攪拌した。

最後に pH が 5.8 になるように調整し、銀量 1 モル当たり 1161g になるように水を添加し、感光性ハロゲン化銀乳剤 B を得た。

the solution (G1 ), settling did silver halide emulsion.

Leaving settling portion 2000 ml, it removed supernatant, 10 liter added water, the after stirring, settling did silver halide emulsion for second time.

settling portion 1500 ml was left, supernatant was removed, furthermore water 10 liter was added, after stirring, silver halide emulsion settling was done.

It left settling portion 1500 ml, after removing supernatant, 60 \* temperature rise it did including solution (H1 ), furthermore 120 min agitated.

In order for pH to become lastly 5.8, you adjusted, in order to become silver amount per mole 1161g, you added water, acquired photosensitive silver halide emulsion A.

This emulsion was monodisperse cubic silver iodobromide particle of variance 12%, surface ratio 92% of average particle size 0.058  $\mu$ m, particle size.

[0284]

While in solution (A1 ) controlling 1/4 quantity and solution (C1 ) total amount of solution (B1 ) in temperature 40 °C、pAg 8.09 [Manufacturing photosensitive silver halide emulsion B ] Japan Examined Patent Publication Sho 58-58288 number, same making use of mixer which is shown in 58 - 58289, requiring 4 min 45 second with the simultaneous mixing method , it added, did nucleus formation .

1 min later, total amount of solution (F1 ) was added.

You adjusted pAg at this time making use of (E1 ) as needed.

While 6 -minute after elapsing, controlling 3/4 quantity of solution (B1 ) and total amount of solution (D1 ), in temperature 45 °C、pAg 8.09, 14 min 15 second applying with simultaneous mixing method , it added.

5 min after agitating, 40 \* cooling it did, total amount added the solution (G1 ), settling did silver halide emulsion.

Leaving settling portion 2000 ml, it removed supernatant, 10 liter added water, the after stirring, settling did silver halide emulsion for second time.

settling portion 1500 ml was left, supernatant was removed, furthermore water 10 liter was added, after stirring, silver halide emulsion settling was done.

It left settling portion 1500 ml, after removing supernatant, 60 \* temperature rise it did including solution (H1 ), furthermore 120 min agitated.

In order for pH to become lastly 5.8, you adjusted, in order to become silver amount per mole 1161g, you added water, acquired photosensitive silver halide emulsion B.

この乳剤は平均粒子サイズ 0.048  $\mu$ m、粒子サイズの変動係数 15%、〔100〕面比率 88%の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

【0285】

《粉末有機銀塩 A の調製》4720ml の純水にベヘン酸 130.8g、アラキジン酸 67.7g、ステアリン酸 43.6g、パルミチン酸 2.3g を 80℃で溶解した。

次に 1.5M の水酸化ナトリウム水溶液 540.2ml を添加し濃硝酸 6.9ml を加えた後、55℃に冷却して脂肪酸ナトリウム溶液を得た。

上記の脂肪酸ナトリウム溶液の温度を 55℃に保ったまま、45.3g の上記の感光性ハロゲン化銀乳剤 A と純水 450ml を添加し 5 分間撹拌した。

【0286】

次に 1M の硝酸銀溶液 702.6ml を 2 分間かけて添加し、10 分間撹拌し有機銀塩分散物を得た。

その後、得られた有機銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて撹拌後、静置させて有機銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。

その後、排水の電導度が 2  $\mu$ S/cm になるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水を実施した後、得られたケーキ状の有機銀塩を、気流式乾燥機フラッシュジェットドライヤー(株式会社セイシン企業製)を用いて、窒素ガス雰囲気及び乾燥機入り口熱風温度の運転条件により含水率が 0.1%になるまで乾燥して有機銀塩の乾燥済み粉末有機銀塩 A を得た。

なお、有機銀塩組成物の含水率測定には赤外線水分計を使用した。

【0287】

《粉末有機銀塩 B の調製》感光性ハロゲン化銀乳剤 A のかわりに感光性ハロゲン化銀乳剤 B を使用して粉末有機銀塩 B を調製した。

【0288】

《予備分散液 A の調製》ポリビニルブチラール粉末(Monsanto 社製、Butvar B-79)14.57g をメチルエチルケトン 1457g に溶解し、VMA-GETZMANN 社製ディゾルバ

This emulsion was monodisperse cubic silver iodobromide particle of variance 15%、surface ratio 88% of average particle size 0.048  $\mu$ m、particle size.

【0285】

[Manufacturing powder organic silver salt A ] behenic (docosanoic ) acid 130.8g、arachidic acid 67.7g、stearic acid 43.6g、palmitic acid 2.3g 80 ° with was melted in pure water of 4720 ml.

It added sodium hydroxide water solution 540.2 ml of 1.5 M next and after adding concentrated nitric acid 6.9 ml, 55 ° cooling, it acquired fatty acid sodium salt solution.

temperature of above-mentioned fatty acid sodium salt solution 55 ° while it was maintained, it added above-mentioned photosensitive silver halide emulsion A and pure water 450 ml of 45.3 g and 5 min agitated.

【0286】

2 min applying silver nitrate solution 702.6 ml of 1 M next, it added, 10 min agitated and acquired organosilver salt dispersion.

After that, it moved organosilver salt dispersion which is acquired to water wash container, the after stirring、standing doing including deionized water, floating separating organosilver salt dispersion, it removed water soluble salt of lower.

After that, until electrical conductivity of wastewater becomes 2  $\mu$ S/cm, it repeated water wash、wastewater with deionized water , after executing centrifugal dewatering, until moisture content becomes 0.1%, making use of air stream method dryer flush jet drier (Seishin Enterprise Co. Ltd. (DN 69-077-8345 ) make), depending upon the operating condition of nitrogen gas atmosphere and dryer inlet hot air temperature drying organic silver salt of cake which is acquired, it acquired dried powder organic silver salt A of organic silver salt.

Furthermore, infrared moisture analyzer was used to moisture content measurement of organic silver salt composition.

【0287】

Using photosensitive silver halide emulsion B in place of [Manufacturing powder organic silver salt B ] photosensitive silver halide emulsion A, it manufactured powder organic silver salt B.

【0288】

While [Manufacturing preparatory dispersion A ] poly (vinyl butyral ) powder (Monsanto supplied、Butvar B-79 ) melting 14.57 g in methylethyl ketone 1457g, agitating with VMA-GETZMANN supplied D. sol バ DISPERMAT CA-40

DISPERMAT CA-40M 型にて攪拌しながら粉末有機銀塩 A500g を徐々に添加して十分に混合することにより予備分散液 A を調製した。

## 【0289】

《予備分散液 B の調製》粉末有機銀塩 A のかわりに B を使用して予備分散液 B を調製した。

《感光性乳剤分散液 1 の調製》予備分散液 A をポンプを用いてミル内滞留時間が 1.5 分間となるように、0.5mm 径のジルコニアビーズ(東レ製トレセラム)を内容積の 80% 充填したメディア型分散機 DISPERMAT SL-C12EX 型(VMA-GETZMANN 社製)に供給し、ミル周速 8m/s にて分散を行なうことにより感光性乳剤分散液 1 を調製した。

## 【0290】

《感光性乳剤分散液 2 の調製》予備分散液 A のかわりに B を使用して感光性乳剤分散液 2 を調製した。

## 【0291】

《安定剤液の調製》1.0g の安定剤 1、0.31g の酢酸カリウムをメタノール 4.97g に溶解し安定剤液を調製した。

## 【0292】

《赤外増感色素液の調製》19.2mg の赤外増感色素 1、1.488g の 2-クロロ-安息香酸、2.779g の安定剤 2 及び 365mg の 5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールを 31.3ml の MEK(メチルエチルケトン)に暗所にて溶解し赤外増感色素液を調製した。

## 【0293】

《添加液 a の調製》現像剤としての 1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-2-メチルプロパン(A-3)を 27.98g と 1.54g の 4-メチルフタル酸、0.48g の前記赤外染料 1 を MEK(メチルエチルケトン)110g に溶解し添加液 a とした。

## 【0294】

《添加液 b の調製》3.56g のカブリ防止剤 2、3.43g のフタラジンを MEK(メチルエチルケトン)40.9g に溶解し添加液 b とした。

## 【0295】

《感光層塗布液 101~106 の調製》不活性気体雰囲気下(窒素 97%)において、前記感光性乳剤分散液 1(50g)及び MEK(メチルエチルケトン)

M type adding powder organic silver salt A500g gradually, it manufactured preparatory dispersion A by mixing to fully.

## 【0289】

Using B in place of [Manufacturing preparatory dispersion B ] powder organic silver salt A, it manufactured the preparatory dispersion B.

In order for residence time inside mill 1.5 min ago [Manufacturing photosensitive emulsion dispersion 1 ] preparatory dispersion A making use of pump, zirconia beads (Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422 ) make pick-up セラム ) of 0.5 mm diameter 80% of internal volume was supplied to media type dispersing machine DISPERMAT SL-C12EX type (VMA-GETZMANN supplied ) which is filled, photosensitive emulsion dispersion 1 was manufactured by dispersing with mill perimeter speed 8 m/s .

## 【0290】

Using B in place of [Manufacturing photosensitive emulsion dispersion 2 ] preparatory dispersion A, it manufactured photosensitive emulsion dispersion 2.

## 【0291】

[Manufacturing stabilizer liquid ] potassium acetate of stabilizer 1, 0.31 g of 1.0 g was melted in methanol 4.97g and the stabilizer liquid was manufactured.

## 【0292】

[Manufacturing infrared sensitizing dye liquid ] Were melted 2 -chloro-benzoic acid, 2.779g 5 -methyl -2-mercaptobenzimidazole in MEK (methylethyl ketone ) of 31.3 ml of the stabilizer 2 and 365 mg of infrared sensitizing dye 1, 1.488g of 19.2 mg with dark place and infrared sensitizing dye liquid was manufactured.

## 【0293】

As [Manufacturing added liquid a ] developer 1 and 1 -screw (2 -hydroxy-3,5-dimethylphenyl ) - 2 -methyl propane (A-3 ) MEK (methylethyl ketone ) it melted 4 -methyl phthalic acid, 0.48g aforementioned infrared dye 1 of 27.98 g and 1.54 g in 110 g and made added liquid a.

## 【0294】

[Manufacturing added liquid b ] MEK (methylethyl ketone ) it melted phthalazine of antifoggant 2, 3.43g of 3.56 g in 40.9 g and made added liquid b.

## 【0295】

In (nitrogen 97% ) under [Manufacturing photosensitive layer coating solution 101~106 ] inert gas atmosphere, while aforementioned photosensitive emulsion dispersion 1 (50 g )

ン)15.11gを攪拌しながら21℃に保温し、表1に記載の有機増感剤(0.5%メタノール溶液)1000 $\mu$ lを加え、2分後にかぶり防止剤1(10%メタノール溶液)390 $\mu$ lを加え、1時間攪拌した。

さらに臭化カルシウム(10%メタノール溶液)494 $\mu$ lを添加して30分攪拌した。

続いて、安定剤液167mlを添加して10分間攪拌した後、1.32gの前記赤外増感色素液を添加して1時間攪拌した。

その後、温度を13℃まで降温してさらに30分攪拌した。

13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール(Monsanto社 Butvar B-79)13.31gを添加して30分攪拌した後、テトラクロロフタル酸(9.4質量%MEK溶液)1.084gを添加して15分間攪拌した。

さらに攪拌を続けながら、12.43gの添加液a、1.6mlのDesmodurN3300(モーベイ社製の脂肪族イソシアネート10%MEK溶液)、4.27gの添加液b、表1に記載の省銀化剤を順次添加し攪拌することにより感光層塗布液101~106を得た。

#### 【0296】

《感光層塗布液107の調製》前記感光性乳剤分散液1の代わりに2を使用して感光層塗布液107を調製した。

#### 【0297】

《マツト剤分散液の調製》セルロースアセートブチレート(Eastman Chemical社、7.5gのCAB171-15)をMEK(メチルエチルケトン)42.5gに溶解し、その中に、炭酸カルシウム(Speciality Minerals社、Super-Pflex200)5gを添加し、ディゾルバー型ホモジナイザーにて8000rpmで30min分散しマツト剤分散液を調製した。

#### 【0298】

《表面保護層塗布液の調製》MEK(メチルエチルケトン)865gを攪拌しながら、セルロースアセートブチレート(Eastman Chemical社、CAB171-15)を96g、ポリメチルメタクリル酸(ローム&ハース社、パラロイドA-21)を4.5g、ビニルスルホン化合物(VSC)を1.5g、ベンズトリアゾールを1.0g、F系活性剤(旭硝子社、サーフロンKH40)を1.0g添加し溶解した。

次に上記マツト剤分散液30gを添加して攪拌し、表面保護層塗布液を調製した。

and MEK (methylethyl ketone) agitating 15.11 g, 1 hour it agitated 2 min later antifogging agent 1 (10% methanol solution) including 390 $\mu$ l, 21 \* temperature-holding it did, organic sensitizer which is stated in Table 1 (0.5% methanol solution) including 1000 $\mu$ l.

Furthermore calcium bromide (10% methanol solution) adding 494 $\mu$ l, 30 min it agitated.

Consequently, adding stabilizer liquid 167 ml, 10 min after agitating, adding theaforementioned infrared sensitizing dye liquid of 1.32 g, 1 hour it agitated.

After that, 13 \* to cooling doing temperature, furthermore 30 min itagitated.

13 \* while temperature-holding it is done, poly (vinyl butyral) (Monsanto corporation Butvar B-79) adding 13.31 g, 30 min after agitating, tetrachlorophthalic acid (9.4 mass% MEK solution) adding 1.084 g, 15 min itagitated.

Furthermore while continuing churning, DesmodurN3300 of added liquid a, 1.6 ml of 12.43 g (Mho べ aliphatic isocyanate 10% MEK solution of I supplied), sequential it added economical silver conversion agent which is stated in added liquid b, Table 1 of 4.27 g and it acquired photosensitive layer coating solution 101~106 by agitating.

#### 【0296】

Using 2 in place of [Manufacturing photosensitive layer coating solution 107] aforementioned photosensitive emulsion dispersion 1, it manufactured the photosensitive layer coating solution 107.

#### 【0297】

MEK (methylethyl ketone) it melted [Manufacturing matte agent dispersion] cellulose acetate butanoate (Eastman Chemical corporation, CAB17 1- 15 of 7.5 g) in 42.5 g, among those, the calcium carbonate (Speciality Minerals corporation, Super-Pflex200) added 5 g, with dissolver type homogenizer 30 min dispersed with 8000 rpm and manufactured matte agent dispersion.

#### 【0298】

While [Manufacturing surface-protecting layer coating solution] MEK (methylethyl ketone) agitating 865 g, cellulose acetate butanoate (Eastman Chemical corporation, CAB17 1- 15) 96 g, poly methyl methacrylic acid (Rohm&Haas corporation, Paraloid A-21) 4.5 g, vinyl sulfone compound (VSC) 1.5 g, benztriazole 1.0 g it added 1.0 g, F-based surfactant (Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888) corporation, Surfron KH40) and melted.

Adding above-mentioned matte agent dispersion 30g next, it agitated, manufactured the surface-protecting layer coating

表面保護層塗布液を調製した。

solution.

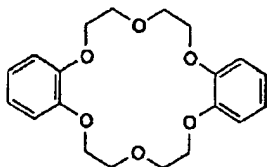
【0299】

[0299]

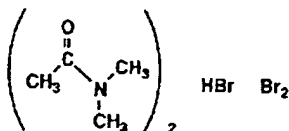
【化 89】

[Chemical Formula 89]

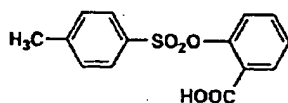
安定剤1



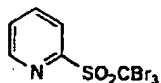
かぶり防止剤1



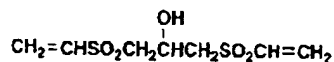
安定剤2



かぶり防止剤2



VSC



赤外増感色素1



【0300】

《感光材料の作製》前記感光層塗布液 101 と表面保護層塗布液を、前記バック面塗布の逆面に押し出しコーターを用いて同時に重層塗布することにより感光材料 101 を作製した。

[0300]

[Production of photosensitive material] aforementioned photosensitive layer coating solution 101 and surface-protecting layer coating solution, photosensitive material 101 was produced in reverse surface of aforementioned back surface coating fabric simultaneously by double layer coating doing making use of extrusion coater.

感光層は塗布銀量  $1.5\text{g/m}^2$ 、表面保護層は乾燥膜厚で  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  になる様に塗布を行った。

その後、乾燥温度  $75^\circ\text{C}$ 、露点温度  $10^\circ\text{C}$  の乾燥風を用いて、10 分間乾燥を行った。

【0301】

次いで、前記感光層塗布液 101 の代わりに、感光層塗布液 102~107 を各々用いる以外は、感光材料 101 の作製と同様にして、感光材料 102~107 を作製した。

【0302】

《写真性能の評価》感光材料 101~107 を用いて下記の方法で処理しセンシトメリーを行った。

感光材料 101~107 を  $25^\circ\text{C}$ 、55%RH の温湿度に保って塗布後 10 日間放置し室温で DryPro722(コニカ(株)製)を用いて最高出力から 1 段ごとに露光エネルギー量を  $\log E 0.05$  ずつ減じながら階段状に露光を行い、現像温度  $123^\circ\text{C}$ 、処理時間 13.5 秒にて自現像処理を行った。

得られたセンシトメリー試料を PDM65 透過濃度計(コニカ(株)製)を用いて濃度測定し、測定結果をコンピューター処理して特性曲線を得た。

また感度は  $D_{\min}$  より 1.0 高い光学濃度を与える露光量を求め各試料の露光量と試料 No.101 の露光量の比の逆数で表 1 に示した。

【0303】

《熱現像後に現像銀に接触していない感光性ハロゲン化銀粒子割合の評価》上記に記載したように、TEM(透過型電子顕微鏡)として、日本電子(株)製 JEM-2000FX 型を加速電圧  $200\text{kV}$  にて使用し、生フィルムについては粒子数 1000 個以上になるように、現像済みフィルムについては粒子数 100 個以上になるように、5000 倍にて撮影を行った。

なお、観察、撮影は  $-120^\circ\text{C}$  に冷却して行った。

上記に記載のように、撮影済みの切片の厚さを測定し、 $1\text{ }\mu\text{m}^2$  当りのハロゲン化銀個数等を算

As for photosensitive layer as for coated silver amount  $1.5\text{g/m}^2$ , surface-protecting layer in order with dry film thickness to become  $2.5\text{ }\mu\text{m}$ , coating fabric was done.

After that, 10 min drying were done making use of dry air of the drying temperature  $75^\circ\text{C}$ , dew point temperature  $10^\circ\text{C}$ .

【0301】

Other than next, in place of aforementioned photosensitive layer coating solution 101, photosensitive layer coating solution 102~107 each using, photosensitive material 102~107 was produced to similar to production of the photosensitive material 101.

【0302】

It treated with below-mentioned method making use of [Appraisal of photographic performance] photosensitive material 101~107 and did sensitometry.

$25^\circ\text{C}$ , maintaining photosensitive material 101~107 at temperature and humidity of 55% RH, while 10 day after coating fabric leaving and with room temperature from maximum output at a time  $\log E 0.05$  reducing exposure dose in every single stage making use of DryPro 722 (Konica Corp. (DB 69-055-2815) make), it exposed in stepped state, did our development with developing temperature  $123^\circ\text{C}$ , process time 13.5 second.

sensitometry sample which it acquires concentration measurement was done making use of PDM 65 transmittance densitometer (Konica Corp. (DB 69-055-2815) make), measurement result computer was treated and characteristic curve was acquired.

In addition sensitivity sought exposure dose which gives optical density which 1.0 is higher than  $D_{\min}$  with exposure dose of each sample and inverse of ratio of exposure dose of sample No.101 showed in Table 1.

【0303】

As stated on [Appraisal of photosensitive silver halide particle ratio which does not contact development silver after thermal developing] description above, Jeol Ltd. (DB 69-056-5023) make you used the JEM-2000FX type with acceleration voltage  $200\text{ kV}$  TEM (transmission electron microscope) as, in order to become number of particles 1000 or greater concerning green film, in order to become number of particles 100 or greater concerning the developed film, you photographed at 5000 times.

Furthermore, you observed and you photographed -  $120^\circ\text{C}$  cooling.

As stated on description above, thickness of cutting of exposed was measured, silver halide number etc per  $1\text{ }\mu\text{m}^2$

出した。

結果を表 1 にまとめた。

【0304】

《カバリングパワーの測定》上記で作製した感光材料の最高濃度を塗布銀量で割った値をカバリングパワーという。

感光材料 101 の値を 100 として、各々の相対値を表 1 に示した。

【0305】

上記で得られた結果を表 1 に示す。

【0306】

【表 1】

感光材料 No.	感光性乳剤分散液	生フィルム切厚 (μm)	1 μm <sup>2</sup> 中のハロゲン化銀粒子数	現像済みフィルム切厚 (μm)	1 μm <sup>2</sup> 中のハロゲン化銀粒子数	現像銀に接触していないハロゲン化銀個数 (%)	カルコゲン増感剤	省銀化剤	感度	カブリ	カバリングパワー	備考
101	1	0.25	5.45	0.20	0.5	9.3	S-5	なし	100	0.26	100	比較例
102	1	0.25	5.45	0.21	0.82	15	なし	H-1-5 (440mg)	95	0.28	103	比較例
103	1	0.25	5.45	0.20	0.44	8.2	S-5	H-1-5 (440mg)	130	0.27	135	本発明
104	1	0.25	5.45	0.20	0.53	9.8	S-1	H-1-5 (440mg)	135	0.3	140	本発明
105	1	0.25	5.45	0.21	0.43	7.9	S-15	16-1 (160mg)	138	0.28	138	本発明
106	1	0.25	5.45	0.20	0.56	10.2	S-5	H-1-5 (220mg)	140	0.29	142	本発明
107	2	0.25	9.87	0.22	3.77	38.2	なし	なし	98	0.27	88	比較例

【0307】

表 1 から、比較の試料に比べて本発明の試料は十分な感度があり、カバリングパワーが高く、カブリが低い良好な感材であることが明らかである。

【0308】

実施例 2

《感光材料 200 の作製》

(感光層塗布液 A の調製)不活性気体雰囲気下(窒素 97%)において、前記感光性乳剤分散液 1(50g)及びメチルエチルケトン(MEK)15.11g を攪拌しながら 21°C に保温し、カルコゲン原子を有する有機増感剤 S-5(0.5%メタノール溶液)1000 μl を加え、2 分後にかぶり防止剤 1(10%メタノール溶液)390 μl を加え、1 時間攪拌した。

was calculated.

Result was collected to Table 1.

【0304】

Value which divides maximum concentration of photosensitive material which is produced at [Measurement of covering power] description above with coated silver amount is called covering power.

With value of photosensitive material 101 as 100, each relative value was shown in Table 1.

【0305】

Result which is acquired at description above is shown in the Table 1.

【0306】

[Table 1]

【0307】

sample of this invention is a sufficient sensitivity from Table 1, in comparison with sample of comparison, covering power is high, it is a sensitive material which issatisfactory fog is low, it is clear densely.

【0308】

Working Example 2

[Production of photosensitive material 200 ]

In (nitrogen 97%) under (Manufacturing photosensitive layer coating solution A ) inert gas atmosphere, while aforementioned photosensitive emulsion dispersion 1 (50 g ) and methylethyl ketone (MEK ) agitating 15.11 g, 1 hour it agitated 2 min later antifogging agent 1 (10% methanol solution ) including 390;mu l, 21 \* temperature-holding it did, organic sensitizer S-5 which possesses chalcogen atom (0.5% methanol solution ) including 1000;mu l.



さらに臭化カルシウム(10%メタノール溶液)494  $\mu$ l を添加して 10 分攪拌した後上記の有機増感剤の 1/20 モル相当の金増感剤 Au-5 を添加し、更に 20 分攪拌した。

続いて、前記安定剤液 167ml を添加して 10 分間攪拌した後、1.32g の前記赤外増感色素液を添加して 1 時間攪拌した。

その後、温度を 13°C まで降温してさらに 30 分攪拌した。

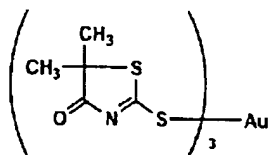
13°C に保温したまま、ポリビニルブチラール (Monsanto 社 Butvar B-79) 13.31g を添加して 30 分攪拌した後、テトラクロロフタル酸(9.4 質量% MEK 溶液) 1.084g を添加して 15 分間攪拌した。

さらに攪拌を続けながら、12.43g の添加液 a、1.6ml の DesmodurN3300/モーベイ社製の脂肪族イソシアネート(10% MEK 溶液)、添加液 b、省銀化剤 H-1-5(440mg)、画像安定剤 BI-4(2500mg)、I-1(300mg) を順次添加し攪拌することにより感光層塗布液 A を得た。

【0309】

【化 90】

Au-5



【0310】

(マツト剤分散液の調製)セルロースアセテートブチレート (Eastman Chemical 社、7.5g の CAB171-15) を MEK(メチルエチルケトン) 42.5g に溶解し、その中に、炭酸カルシウム(Speciality Minerals 社、Super-Pflex200) 5g を添加し、ディゾルバ型ホモジナイザにて 8000rpm で 30min 分散しマツト剤分散液を調製した。

【0311】

(表面保護層塗布液の調製) MEK(メチルエチルケトン) 865g を攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート (Eastman Chemical 社、CAB171-15) を 96g、ポリメチルメタクリル酸(ローム&ハース社、パラロイド A-21) を 4.5g、ビニルスルホン化合物(VSC) を 1.5g、ベンズトリアゾールを 1.0g、F 系活性剤(旭硝子社、サーフロン

Furthermore calcium bromide (10% methanol solution ) adding 494;mu l, 10 min afteragitating, it added 1/20 mole suitable gold sensitizer Au-5 of above-mentioned organic sensitizer, furthermore 20 min agitated.

Consequently, adding aforementioned stabilizer liquid 167 ml, 10 min afteragitating, adding aforementioned infrared sensitizing dye liquid of 1.32 g, 1 hour itagitated.

After that, 13 \* to cooling doing temperature, furthermore 30 min itagitated.

13 \* while temperature-holding it is done, poly (vinyl butyral ) (Monsanto corporation Butvar B-79 ) adding 13.31 g, 30 min after agitating, tetrachlorophthalic acid (9.4 mass% MEK solution ) adding 1.084 g, 15 min itagitated.

Furthermore while continuing churning, DesmodurN3300/ Mho of added liquid a, 1.6 ml of 12.43 g べ aliphatic isocyanate of I corporation supplied (10% MEK solution ), added liquid b, economical silver conversion agent H-1- 5 (440 mg ), image stabilizer BI-4 (2500 mg ), sequential it added I-1 (300 mg ) and it acquired photosensitive layer coating solution A by agitating.

【0309】

[Chemical Formula 90]

【0310】

MEK (methylethyl ketone ) it melted (Manufacturing matte agent dispersion ) cellulose acetate butanoate (Eastman Chemical corporation, CAB17 1- 15 of 7.5 g ) in 42.5 g, among those, the calcium carbonate (Speciality Minerals corporation, Super-Pflex200 ) added 5 g, with D. sol ノバ type homogenizer 30 min dispersed with 8000 rpm and manufactured matte agent dispersion.

【0311】

While (Manufacturing surface-protecting layer coating solution ) MEK (methylethyl ketone ) agitating 865 g, cellulose acetate butanoate (Eastman Chemical corporation, CAB17 1- 15 ) 96 g、poly methyl methacrylic acid (Rohm&Haas corporation, Paraloid A-21 ) 4.5 g、vinyl sulfone compound (VSC ) 1.5 g、benztriazole 1.0 g、it added 1.0 g、F-based surfactant (Asahi Glass Co. Ltd. (DB

KH40)を 1.0g、添加し溶解した。

次に上記マツト剤分散液 30g を添加して攪拌し、表面保護層塗布液を調製した。

#### 【0312】

上記で得られた感光層塗布液 A と表面保護層塗布液を図 1 に示す押し出し(エクストルージョン)コーターを用いて感光層 A および保護層 1 層の計 2 層を同時に重層塗布することにより感光材料 200 を作製した。

塗布は、感光層 A は塗布銀量  $2.0\text{g}/\text{m}^2$ 、表面保護層は乾燥膜厚で  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  になる様にしておこなった。

その後、乾燥温度  $50^\circ\text{C}$ 、露点温度  $10^\circ\text{C}$  の乾燥風を用いて、10 分間乾燥を行った。

#### 【0313】

##### 《感光材料 201A の作製》

(感光層塗布液 B の調製)不活性気体雰囲気下(窒素 97%)において、前記感光性乳剤分散液 1(50g)および MEK(メチルエチルケトン)15.11g を攪拌しながら  $21^\circ\text{C}$  に保温し、カルコゲン原子を有する有機増感剤 S-5(0.5%メタノール溶液)1000  $\mu\text{l}$  を加え、2 分後にかぶり防止剤 1(10%メタノール溶液)390  $\mu\text{l}$  を加え、1 時間攪拌した。

さらに臭化カルシウム(10%メタノール溶液)494  $\mu\text{l}$  を添加して 10 分攪拌した後に上記の有機増感剤の 1/20 モル相当の金増感剤 Au-5 を添加し、更に 20 分攪拌した。

続いて、安定剤液 167ml を添加して 10 分間攪拌した後、1.32g の前記赤外増感色素液を添加して 1 時間攪拌した。

その後、温度を  $13^\circ\text{C}$  まで降温してさらに 30 分攪拌した。

$13^\circ\text{C}$  に保温したまま、ポリビニルブチラール(Monsanto 社 Butvar B-79)13.31g を添加して 30 分攪拌した後、テトラクロロフタル酸(9.4 質量%MEK 溶液)1.084g を添加して 15 分間攪拌した。

さらに攪拌を続けながら、12.43g の添加液 a、1.6ml の DesmodurN3300/モーベイ社製の脂肪族イソシアネート(10%MEK 溶液)、添加液 b を順次添加し、攪拌することにより感光層塗布液 B を得た。

69-055-3888 ) corporation, Surfron KH40 ) and melted.

Adding above-mentioned matte agent dispersion 30g next, it agitated, manufactured the surface-protecting layer coating solution.

#### [0312]

Making use of extrusion (extrusion) coater which shows photosensitive layer coating solution A and surface-protecting layer coating solution which are acquired at description above in Figure 1 photosensitive material 200 was produced total 2 layers of photosensitive layer A and protective layer 1 layer simultaneously by double layer coating doing.

As for coating fabric, coated silver amount  $2.0\text{g}/\text{m}^2$ 、surface-protecting layer in order with dry film thickness to become  $2.5\text{ }\mu\text{m}$ , it did photosensitive layer A.

After that, 10 min drying were done making use of dry air of the drying temperature  $50^\circ\text{C}$ 、dew point temperature  $10^\circ\text{C}$ .

#### [0313]

##### [Production of photosensitive material 201A]

In (nitrogen 97%) under (Manufacturing photosensitive layer coating solution B) inert gas atmosphere, while aforementioned photosensitive emulsion dispersion 1 (50 g) and MEK (methylethyl ketone) agitating 15.11 g, 1 hour it agitated 2 min later antifogging agent 1 (10% methanol solution) including 390  $\mu\text{l}$ , 21 \* temperature-holding it did, organic sensitizer S-5 which possesses chalcogen atom (0.5% methanol solution) including 1000  $\mu\text{l}$ .

Furthermore calcium bromide (10% methanol solution) adding 494  $\mu\text{l}$ , 10 min after agitating, it added 1/20 mole suitable gold sensitizer Au-5 of above-mentioned organic sensitizer, furthermore 20 min agitated.

Consequently, adding stabilizer liquid 167 ml, 10 min after agitating, adding the aforementioned infrared sensitizing dye liquid of 1.32 g, 1 hour it agitated.

After that, 13 \* to cooling doing temperature, furthermore 30 min it agitated.

13 \* while temperature-holding it is done, poly (vinyl butyral) (Monsanto corporation Butvar B-79) adding 13.31 g, 30 min after agitating, tetrachlorophthalic acid (9.4 mass% MEK solution) adding 1.084 g, 15 min it agitated.

Furthermore while continuing churning, DesmodurN3300/ Mho of added liquid a, 1.6 ml of 12.43 g  $\beta$  aliphatic isocyanate of I supplied (10% MEK solution), sequential it added the added liquid b, it acquired photosensitive layer coating solution B by agitating.

## 【0314】

(感光層塗布液 C の調製)不活性気体雰囲気下 (窒素 97%)において、前記感光性乳剤分散液 1(50g)および MEK(メチルエチルケトン)15.11g を攪拌しながら 21℃に保温し、化学増感剤 S-5(0.5%メタノール溶液)1000  $\mu$ l を加え、2 分後にかぶり防止剤 1(10%メタノール溶液)390  $\mu$ l を加え、1 時間攪拌した。

さらに臭化カルシウム(10%メタノール溶液)494  $\mu$ l を添加して 10 分攪拌した後に上記の有機増感剤の 1/20 モル相当の金増感剤 Au-5 を添加し、更に 20 分攪拌した。

続いて、安定剤液 167ml を添加して 10 分間攪拌した後、1.32g の前記赤外増感色素液を添加して 1 時間攪拌した。

その後、温度を 13℃まで降温してさらに 30 分攪拌した。

13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール (Monsanto 社 Butvar B-79)13.31g を添加して 30 分攪拌した後、テトラクロロフタル酸(9.4 質量%MEK 溶液)1.084g を添加して 15 分間攪拌した。

さらに攪拌を続けながら、12.43g の添加液 a、1.6ml の DesmodurN3300/モーベイ社製の脂肪族イソシアネート(10%MEK 溶液)、4.27g の添加液 b、省銀化剤は添加せず、画像安定化剤 BI-4(2500mg)、I-I(300mg)を順次添加し攪拌することにより感光層塗布液 C を得た。

## 【0315】

上記で得られた感光層塗布液 B および感光層塗布液 C と前記の表面保護層塗布液を図 1 に示す押し出し(エクストルージョン)コーターを用いて感光層 B、感光層 C および保護層 1 層の計 3 層を同時に重層塗布することにより感光材料 201A を作製した。

塗布は、感光層 B は塗布銀量  $0.7\text{g}/\text{m}^2$ 、感光層 C は塗布銀量  $0.3\text{g}/\text{m}^2$ 、表面保護層は乾燥膜厚で  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  になる様にしておこなった。

その後、乾燥温度 50℃、露点温度 10℃の乾燥風を用いて、10 分間乾燥を行った。

## 【0316】

## 【0314】

In (nitrogen 97%) under (Manufacturing photosensitive layer coating solution C) inert gas atmosphere, while aforementioned photosensitive emulsion dispersion 1 (50 g) and MEK (methylethyl ketone) agitating 15.11 g, 1 hour it agitated 2 min later antifogging agent 1 (10% methanol solution) including 390  $\mu$ l, 21 \* temperature-holding it did, chemical sensitizer S-5 (0.5% methanol solution) including 1000  $\mu$ l.

Furthermore calcium bromide (10% methanol solution) adding 494  $\mu$ l, 10 min after agitating, it added 1/20 mole suitable gold sensitizer Au-5 of above-mentioned organic sensitizer, furthermore 20 min agitated.

Consequently, adding stabilizer liquid 167 ml, 10 min after agitating, adding the aforementioned infrared sensitizing dye liquid of 1.32 g, 1 hour it agitated.

After that, 13 \* to cooling doing temperature, furthermore 30 min it agitated.

13 \* while temperature-holding it is done, poly (vinyl butyral) (Monsanto corporation Butvar B-79) adding 13.31 g, 30 min after agitating, tetrachlorophthalic acid (9.4 mass% MEK solution) adding 1.084 g, 15 min it agitated.

Furthermore while continuing churning, DesmodurN3300/Mho of added liquid a, 1.6 ml of 12.43 g  $\alpha$ -aliphatic isocyanate of I corporation supplied (10% MEK solution), it did not add added liquid b, economical silver conversion agent of 4.27 g, image stabilizer BI-4 (2500 mg), sequential added I-I (300 mg) and it acquired photosensitive layer coating solution C by agitating.

## 【0315】

Making use of extrusion (extrusion) coater which shows photosensitive layer coating solution B and photosensitive layer coating solution C and aforementioned surface-protecting layer coating solution which are acquired at description above in Figure 1 photosensitive material 201A was produced total 3 layers of photosensitive layer B, photosensitive layer C and protective layer 1 layer simultaneously by double layer coating doing.

As for coating fabric, as for photosensitive layer B coated silver amount  $0.3\text{g}/\text{m}^2$ , surface-protecting layer in order with the dry film thickness to become  $2.5\text{ }\mu\text{m}$ , it did coated silver amount  $0.7\text{g}/\text{m}^2$ , photosensitive layer C.

After that, 10 min drying were done making use of dry air of the drying temperature 50 °C, dew point temperature 10 °C.

## 【0316】

《感光材料 201B の作製》上記記載の感光層塗布液 B と感光層塗布液 C と表面保護層塗布液を図 1 に示す押し出し(エクストルージョン)コーターを用いて感光層 B および保護層 1 層の計 2 層を同時に重層塗布し、さらに支持体を挟んでそれらの塗布面の反対側に感光層 C および保護層 1 層の計 2 層を同時に重層塗布することにより感光材料 201B を作製した。

塗布は、感光層 B は塗布銀量  $0.7\text{g/m}^2$ 、感光層 C は塗布銀量  $0.3\text{g/m}^2$ 、表面保護層は乾燥膜厚で  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  になる様にしておこなった。

その後、乾燥温度  $50^\circ\text{C}$ 、露点温度  $10^\circ\text{C}$  の乾燥風を用いて、10 分間乾燥した。

【0317】

《感光材料 202A、203A、204A、205A の作製》カルコゲン増感剤、省銀化剤、画像安定剤を表 2 に記載したように代えた以外は感光材料 201A の作製と同様にして上記の感光材料を各々、作製した。

【0318】

《感光材料 202B、203B、204B、205B の作製》カルコゲン増感剤、省銀化剤、画像安定剤を表 2 に記載したように代えた以外は感光材料 201B の作製と同様にして上記の感光材料を各々、作製した。

【0319】

尚、各試料 No. には支持体の片面に 2 層以上の乳剤層を有する場合は数字の末尾に A、支持体の両面に感光層を有する場合は数字の末尾に B を記した。

【0320】

上記で得られた感光材料の各々について、実施例 1 に記載の方法と同様にして、感度、カブリを測定し、且つ、下記の方法を用いて画像保存性を評価した。

【0321】

《画像保存性の評価》実施例 1 に記載の写真性能の評価と同様に  $25^\circ\text{C}$ 、55%RH の温湿度に保って塗布後 10 日間放置し、現像処理をした感光

Total 2 layers of photosensitive layer B and protective layer 1 layer double layer coating was done simultaneously making use of extrusion (extrusion) coater which shows photosensitive layer coating solution B and photosensitive layer coating solution C and surface-protecting layer coating solution which are stated on [Production of photosensitive material 201B] description above in Figure 1, furthermore support was put between and photosensitive material 201B was produced total 2 layers of photosensitive layer C and protective layer 1 layer simultaneously by double layer coating doing in opposite side of those coated surface.

As for coating fabric, as for photosensitive layer B coated silver amount  $0.3\text{g/m}^2$ 、surface-protecting layer in order with the dry film thickness to become  $2.5\text{ }\mu\text{m}$ , it did coated silver amount  $0.7\text{g/m}^2$ 、photosensitive layer C.

After that, 10 min it dried making use of dry air of drying temperature  $50^\circ\text{C}$ 、dew point temperature  $10^\circ\text{C}$ .

【0317】

As stated [Production of photosensitive material 202A、203A、204A、205A] chalcogen sensitizer、economical silver conversion agent、image stabilizer in Table 2, other than replacing, above-mentioned photosensitive material each, was produced to similar to production of photosensitive material 201A.

【0318】

As stated [Production of photosensitive material 202B、203B、204B、205B] chalcogen sensitizer、economical silver conversion agent、image stabilizer in Table 2, other than replacing, above-mentioned photosensitive material each, was produced to similar to production of photosensitive material 201B.

【0319】

Furthermore when in each sample No. it possesses emulsion layer of 2 layers or more in one surface of support, when in tail of numeral it possesses photosensitive layer in both surfaces of A、support, B was inscribed to the tail of numeral.

【0320】

sensitivity、fog was measured to similar to method which is stated in the Working Example 1 concerning each of photosensitive material which is acquired at description above,, at same time, image storage property was appraised making use of the below-mentioned method.

【0321】

25 \*, maintaining in same way as appraisal of photographic performance which is stated in [Appraisal of image storage property] Working Example 1 at temperature and humidity of

材料を更に 25°C、55%RH で 7 日間蛍光灯下に  
放置した後、色調を観察し、下記基準に基づ  
き、評価した。

55% RH, 10 day aftercoating fabric it left, photosensitive  
material which does development furthermore 25 °, after with  
55% RH leaving under 7 day fluorescent lamp, it observed the  
color, it appraised on basis of below-mentioned reference.

これも表 2 に示した。

It showed this in Table 2.

[0322]

[0322]

ランク 5 4 3 2	評価基準(目視評価)全く問題ない色調実技上問題の無い色調僅かに黄色味を帯びているが、問題ない色調不快な色調であり、問題となる可能性がある色調
rank 5 4 3 2	evaluation standard (visual evaluation ) completely color which does not have problem with respect to color practical skill which is not problem it has the yellowness barely, but with color unpleasant color which is not problem, color which is possibility which becomes problem
1	明らかに顕著な変化が認められ、実技上問題となる色調
1	color where it can recognize marked change clearly, becomes the problem with respect to practical skill

得られた結果を表 2 に示す。

Result which it acquires is shown in Table 2.

[0323]

[0323]

感光 材料 No.	現像液に 接触していない ハロゲン化銀 個数(%)	カルコゲン 増感剤	省銀化剤	画像安定化剤 種類と添加量			感度	カブリ	画像 保存性	備考
200	10.3	S-5	H-1-5 (440mg)	B1-4 (2500mg)	I-1 (300mg)		100	0.25	4	本発明
201A	9.3	S-5	なし	B1-4 (2500mg)	I-1 (300mg)		80	0.29	2	比較例
201B	9.3	S-5	なし	B1-4 (2500mg)	I-1 (300mg)		79	0.26	2	比較例
202A	15	なし	H-1-5 (440mg)	B1-4 (2500mg)	I-1 (300mg)		85	0.28	2	比較例
202B	15	なし	H-1-5 (440mg)	B1-4 (2500mg)	I-1 (300mg)		84	0.29	2	比較例
203A	8.2	S-5	H-1-5 (440mg)	B1-4 (2500mg)	I-1 (300mg)		120	0.22	5	本発明
203B	8.2	S-5	H-1-5 (440mg)	B1-4 (2500mg)	I-1 (300mg)		122	0.23	5	本発明
204A	9.8	S-1	H-1-5 (440mg)	B1-4 (2500mg)	なし		124	0.22	4	本発明
204B	9.8	S-1	H-1-5 (440mg)	B1-4 (2500mg)	なし		128	0.23	4	本発明
205A	7.9	S-15	16-1 (160mg)	なし	I-1 (300mg)		130	0.22	4	本発明
205B	7.9	S-15	16-1 (160mg)	なし	I-1 (300mg)		129	0.23	4	本発明

【表 2】

[Table 2]

[0324]

[0324]

表 2 から、比較の試料に比べて、本発明の試料

From Table 2, in comparison with sample of comparison,

は高感度であり、カブリが低く、画像保存性に優れることが明らかである。

また、本発明の試料は JIS Z8729 で規定される色相角の値が 180° を越え、且つ、270° 未満であり、冷調な画像調子を有し、診断画像として適切な出力画像が得られることが判った。

【0325】

【発明の効果】

本発明により、熱現像後における銀画像の安定性に優れた銀塩光熱写真ドライイメージング材料、それを用いる画像記録方法及び画像形成方法を提供することが出来た。

【図面の簡単な説明】

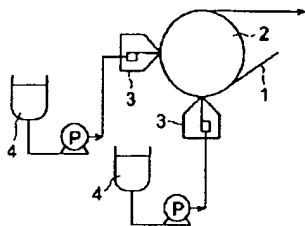
【図1】

本発明に用いる塗布装置の概略構成図である。

【符号の説明】

- 1
- 支持体
- 2
- 塗布バックアップロール
- 3
- コーティングダイ
- 4
- 塗布液
- P
- 送液ポンプ

【図1】



sample of this invention with high sensitivity , fog is low, it is superior in the image storage property, clear densely.

In addition, as for sample of this invention value of hue which is stipulated with JIS Z8729 exceeded 180 deg, at same time, under 270 deg, cold tone possessed image condition, appropriate output image is acquired understood densely as diagnosis image.

【0325】

[Effects of the Invention]

With this invention , image recording method and image formation method of using silver salt optical thermal photograph dry imaging material, that it is superior in stability of silver image in after thermal developing are offered was possible densely.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

It is a conceptual constitution diagram of coater which is used for this invention.

[Explanation of Symbols in Drawings]

- 1
- support
- 2
- Coating fabric backup roll
- 3
- coating die
- 4
- coating solution
- P
- transport pump

[Figure 1]